

ISSN 2224-5286

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**

3 (417)

МАМЫР – МАУСЫМ 2016 ж.

МАЙ – ИЮНЬ 2016 г.

MAY – JUNE 2016

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

ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Бешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

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, 2016

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

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

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, 2016

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 2, Number 416 (2016), 5 – 10

**SYNTHESIS AND THERMODYNAMIC STUDIES OF NOVEL
COBALT-MANGANITE $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$** **Turtubayeva M.O.¹, B.K. Kasenov², Sh.B. Kasenova²,
Zh.I. Sagintaeva², E.E. Kuanyshbekov¹**¹ - E.A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan² - J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan
kasenov1946@mail.ru**Keywords:** cobalt, manganite, synthesis, x-ray, thermodynamic.**Abstract.** During the past several years on the development of solid-state physics and chemistry major influenced research in the field of inorganic materials. In this connection the aim of this work is the synthesis and thermodynamic studies of novel cobalt-manganite $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$.

Using ceramic technology, we synthesized cobalt manganites with the composition $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ from oxides of lanthanum (III), cobalt (II), manganese (III) and carbonates of potassium. X-ray powder diffraction study and indexing established that the cobalt-manganite $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ crystallize in the cubic system with the following lattice parameters: $a=16,84 \text{ \AA}$, $V^0=4772,18 \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $V^0_{\text{el.cell.}}=803,93 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{x-ray.}}=5,12$, $\rho_{\text{расч.}}=5,09\pm 0,08 \text{ g/sm}^3$. Temperature relationships of the heat capacities of cobalt manganite established that on the relationship curve $C_p \sim f(T)$, the cobalt manganites display λ -like effects likely related to type II phase changes. Equations for the temperature relationship of the heat capacity of cobalt-manganite are developed, based on the experimental data with allowance for phase change temperatures. Values for thermodynamic functions $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $S^\circ(T)$ and $\Phi^{\text{xx}}(T)$ are calculated.

УДК 542.913+539.26+536.7+546.32:654:732:711/717

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НОВОГО КОБАЛЬТО-МАНГАНИТА $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$** **М.О. Туртубаева¹, Б.К. Касенов², Ш.Б. Касенова²,
Ж.И. Сагинтаева², Е.Е. Куанышбеков¹**¹ - Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова² - Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева**Ключевые слова:** кобальт, манганит, синтез, рентгенография, термодинамика.

В течение последних лет в развитии физико-химии твердого тела основное внимание уделяется исследованиям в области высокотемпературной неорганического материаловедения. В связи с этим целью данной работы является синтез и термодинамические исследования нового кобальта-манганита $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$.

Методом керамической технологии из оксидов лантана (III), кобальта (II), марганца (III) и карбоната калия синтезирован кобальто-манганит $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$. Методом РФА (рентгенофазового анализа) было установлено, что данное соединение кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $a=16,84 \text{ \AA}$, $V^0=4772,18 \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=803,93 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,12$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,09\pm 0,08 \text{ г/см}^3$. Приведены результаты термодинамических исследований кобальто-манганита $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$. В результате calorиметрического изучения теплоемкости в интервале 298,15-673 К у соединения на кривой зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ обнаружены λ -образные фазовые переходы II-рода при температурах 348 К и 448 К, с учетом

которых выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого кобальто-манганита.

Введение

В настоящее время сложные оксиды переходных 3d- и 4f- элементов со структурой перовскита или близкой к ней (манганиты, кобальтиты, хромиты, никелиты, никелаты и купраты РЗЭ), и их твердые растворы с оксидами щелочноземельных металлов нашли широкое применение в различных областях науки и техники благодаря наличию широкого спектра интересных свойств, таких как высокие температуры плавления, большая величина электропроводности в значительном диапазоне температур, электронный характер проводимости (полупроводниковый n- или p-типа или металлический), магнитные и сверхпроводящие свойства. [1, 2].

Кобальтиты редкоземельных металлов в настоящее время широко используют в электронике, лазерной технике, термоэлектрических преобразователей, источников питания, катализаторов, кислородных мембран [3-8]. Установлено, что в LaCoO_3 при нулевой температуре реализуется низкоспиновое немагнитное основное состояние ионов кобальта [9]. В кобальтитах можно найти такие явления, как переход диэлектрик-металл, сверхпроводимость [10], конкуренцию антиферромагнитного и ферромагнитного обменов, гигантское магнетосопротивление, а также большую термо-э.д.с [11, 12].

Поиск и получение новых соединений на основе кобальтитов и манганитов и изучение их свойств имеет определенный интерес как для фундаментальных исследований, так и с точки зрения их практического использования.

Целью данной работы является рентгенографическое и термодинамическое исследование кобальто-манганита $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$.

Методы исследования

Синтез кобальто-манганита проводили по керамической технологии с учетом стехиометрических количеств оксидов лантана (марки «ос.ч.»), кобальта (III), марганца (III), карбоната калия (ч.д.а.), которые тщательно перемешивались и выдерживали в печи «SNOL» при температурах 400 °С ($\tau \approx 12$ часов), при температуре 600 °С ($\tau \approx 10$ часов), 800 °С ($\tau \approx 14$ часов), 1000 °С ($\tau \approx 8$ часов), 1200 °С ($\tau \approx 10$ часов) с перемешиваниями и перетиранием. Для получения равновесных и устойчивых при низких температурах фаз проводили низкотемпературный отжиг при 400°С в течение 20 часов аналогично [12-15].

Рентгенографическое исследование соединения проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK α – излучение, Ni – фильтр, U=30кВВ, J=10мА, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000 имп/с, $\tau=5$ с, $2\theta=10-90^\circ$). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100 балльной шкале. Индексирование рентгенограмм полученных соединений проводили аналитическим методом [16].

Пикнометрические плотности определяли согласно [17]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

На основании результатов индексирования установлено, что синтезированный кобальто-манганит кристаллизуется в кубической сингонии, в пространственной группе $Pm\bar{3}m$ в структуре искаженного перовскита: $a=16,84$ Е, $V^0=4772,18$ Е³, $Z=6$, $V_{\text{эл.яч.}}^0=803,93$ Е³, $\rho_{\text{рент.}}=5,12$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,09\pm 0,08$ г/см³.

На калориметре ИТ-С-400 в интервале температур 298,15-673 К были измерены удельные, а затем из них рассчитаны мольные теплоемкости $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 часов. Предел допускаемой погрешности $\pm 10\%$ [18, 19].

Перед проведением экспериментов проводилась градуировка прибора, которая заключалась в экспериментальном определении тепловой проводимости тепломера K_T . Для этого проводились пять параллельных экспериментов с медным образцом и столько же с пустой ампулой. Работа прибора проверена определением стандартной теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значение которой [76,0 Дж/(моль К)] удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной [79,0 Дж/(моль К)]

[20]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [19, 21] (табл.1).

Для усредненных значений удельных теплоемкостей рассчитаны их среднеквадратичные отношения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности.

Результаты исследования

Из данных таблицы 1 и рисунка видно, что $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ при 348 К и 448 К претерпевает λ -образные фазовые переходы II-рода

Таблица 1 – Экспериментальные значения теплоемкостей кобальто-манганита $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/кг; $C_p^\circ \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \Delta$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \Delta$
298.1	0,5526±0,0152	227±17	498	0,4258±0,0088	175±10
323	0,5741±0,0063	236±7	523	0,3923±0,0110	161±13
348	0,5869±0,0103	241±12	548	0,4504±0,0099	185±11
373	0,4712±0,0074	194±8	573	0,5024±0,0091	207±10
398	0,5060±0,0066	208±8	598	0,5383±0,0082	221±9
423	0,6049±0,0086	249±10	623	0,5542±0,0127	228±15
448	0,7014±0,0129	288±15	648	0,5967±0,0073	245±8
473	0,4952±0,0094	203±11	673	0,6243±0,0079	257±9

Из-за технических возможностей калориметра ИТ - С- 400, которые не позволяют вычислить стандартную энтропию исследуемого соединения непосредственно из опытных данных по теплоемкостям, ее оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [22].

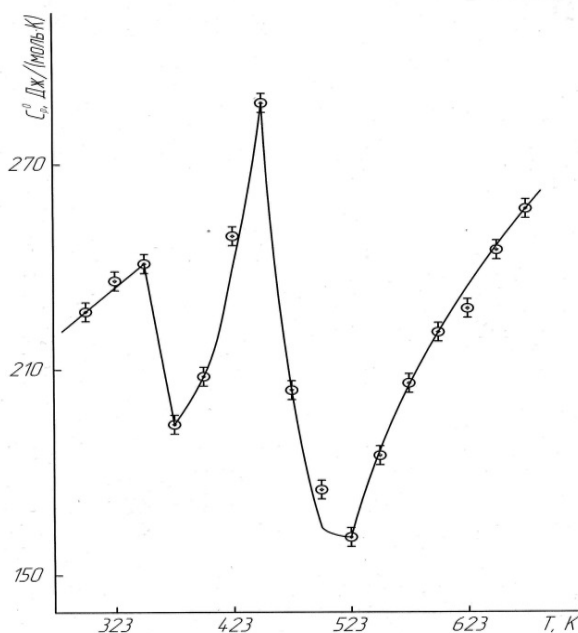


Рисунок – Температурная зависимость теплоемкости $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$

С учетом температуры фазовых переходов из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости кобальто-манганита (табл. 2).

Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетного значения стандартной энтропии вычислили температурные зависимости $C_p^0(T)$ и термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298.15)$ и $\Phi^{xx}(T)$, которые представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Уравнения температурной зависимости теплоемкости $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$

Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
143,±7,2	282,1±14,1	-	298-348
903,2±45,2	-(1902,2±95,3)	-	348-373
-(2517,6±126,1)	4890,4±244,9	1234,22±61,81	373-448
-(6705,8±335,8)	8931,1±447,3	6006,89±300,82	448-523
620,6±31,1	-(242,5±12,1)	-(909,6±45,6)	523-673

Таблица 3 – Термодинамические функции кобальто-манганита в интервале 298,15-675 К

T, К	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T)-H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
298,15	244±12	277±13	-	277±13
300	248±12	278±22	500±20	277±22
350	271±13	318±25	13210±640	280±22
400	339±17	358±28	28330±1370	287±23
450	262±13	396±31	44450±2160	297±23
500	264±13	422±33	56620±2750	308±24
550	299±15	450±35	71710±2480	320±25
600	283±14	474±37	85260±4140	332±26
650	318±15	498±39	100400±4870	344±27
675	325±16	510±40	108460±5260	350±27

Обсуждение результатов

Как было указано выше, при 348 К и 448 К $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ на кривой зависимости имеет λ-образные фазовые переходы II-рода.

Следует отметить, что эти переходы могут быть связаны с эффектами Шоттки, точками Кюри, Нееля, изменениями диэлектрической проницаемости, магнитного сопротивления, переходом от полупроводниковой проводимости к металлической и наоборот и др. указанные предпосылки являются основаниями для проведения дальнейших электрофизических исследований. По литературным данным [1] при точке фазового перехода II-рода магнитное сопротивление резко увеличивается.

Следует отметить, что все полученные экспериментальные данные являются усреднением пяти параллельных результатов измерений при каждой температуре, обработаны современными методами математической статистики и их достоверность не вызывает сомнений.

Выводы

Таким образом, впервые получен кобальто-манганит состава $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ и исследованы его рентгенографические и термодинамические характеристики.

Полученные результаты служат основами для проведения дальнейших электрофизических исследований для выяснения природы фазовых переходов II-рода у данного соединения, для расчета химических и фазовых равновесий по II- и III – законам термодинамики с его участием. Также полученные термохимические константы служат исходными информационными массивами для загрузки в фундаментальные международные справочники и банки данных термодинамических констант.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [2] Балакирев В.М., Бархатов В.П., Голиков Ю.М., Майзель О.Г. Манганиты: равновесие и нестабильные состояния. – Екатеринбург, 2000. – 398 с.
- [3] Khirnyi V.F., Kozlovskii A.A., Semenov A.V., Puzikov V.M. The spin states of cobalt ions and termo-e.m.f. in erbium and holmium cobaltites // *Functional materials*. – 2009. – V. 16, №2. – P. 150-154.
- [4] Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коршунов М.М., Еремин И.М., Казак Н.В. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах // *Успехи физ. наук*. – 2009. – Т. 179, №8. – С. 837-860.
- [5] Vydra F., Přibil R. New redox systems. – II. Oxidation cobalt^{II} with iron^{III} chloride in 1:10-phenanthroline solutions // *Talanta*. – 1960. – №5. – P. 44-52.
- [6] Гайдук О.В., Пантеллер Р.П. Исследование стехиометрического состава кобальтитов редкоземельных элементов // *Методы и объекты химического анализа*. – 2011. – Т. 6, №3. – С. 159.
- [7] Гайдук О.В., Пантеллер Р.П. Количественная оценка общего содержания кобальта в кобальтитах // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. – 2009. – Т. 75, №3. – С. 14-15.
- [8] Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 198 с.
- [9] Ishida K., Ihara Y., Maeno Y., Takada K et al. Unconventional Superconductivity and Nearly Ferromagnetic Spin Fluctuations in Na_xCoO₂·yH₂O // *Journal of the physical society of Japan*. – 2003. – V. 72. – P. 3041-3044.
- [10] Briceno G., Chang H., Sun X. et al. A class of cobalt oxide magnetoresistance materials discovered with combinatorial synthesis // *Science*. – 1995. – V. 270. – P. 273-275.
- [11] Taskin A.A., Lavrov A.N. and Ando Y. Ising-like spin anisotropy and competing antiferromagnetic-ferromagnetic orders in GdBaCo₂O_{5.5} Single Crystals // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90. – P. 27201- 27204.
- [12] 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: «Тенгри», 2012. – 112 с.
- [13] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «TENGR Ltd», 2013. – 172 с.
- [14] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Абилядаева А.Ж. Синтез и рентгенографическое исследование манганито-ферритов LaM^{II}_{1.5}MnFeO₆ (M^{II}=Mg, Ca, Sr, Ba) // *Журнал неорган. химии*. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 531-533.
- [15] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Исабаева М.А., Давренбеков С.Ж., Касенова Ш.Б., Абилядаева А.Ж. Рентгенографические характеристики новых хромито-манганитов LaMe₃^ICrMnO₆ и LaMe₃^{II}CrMnO_{7.5} (M^I = Li, Na; Me^{II} = Mg, Ca) // *Журнал неорган. химии*. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 243-245.
- [16] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.
- [17] Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191с.
- [18] Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Теплофизические измерения и приборы – Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
- [19] Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск. Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48с.
- [20] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington, 1978. – 456 p.
- [21] Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221 с.
- [22] Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123.

REFERENCES

- [1] Tret'jakov Ju.D., Brylev O.A. *Zhurnal Ross. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva*. – 2000, 45, 4, 10-16 (In Russ.).
- [2] Balakirev V.M., Barhatov V.P., Golikov Ju. M., Maizel' O.G. Manganites: balance and unstable states. *Ekaterinburg*, 2000, 398 (In Russ.).
- [3] Khirnyi V.F., Kozlovskii A.A., Semenov A.V., Puzikov V.M. *Functional materials*, 2009, 16, №2, 150-154 (in Eng.).
- [4] Ivanova N.B., Ovchinnikov S.G., Korshunov M.M., Eremin I.M., Kazak N.V. *Uspekhi fiz. Nauk*. 2009, 179, 8, 837-860 (In Russ.).
- [5] Vydra F., Přibil R. *Talanta*. 1960, 5, 44-52. (in Eng.).
- [6] Gayduk O.V., Panteller R.P. *Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza*. 2011, 6, 3, 159 (In Russ.).
- [7] Gayduk O.V., Panteller R.P. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2009, 75, 3, 14-15 (In Russ.).
- [8] Pal'guev S.F., Gil'derman V.K., Zemtsov V. I. Oxide electronic conductors for electrochemical arrangement in high temperature *M.: Nauka*, 1990, 198 (In Russ.).
- [9] Ishida K., Ihara Y., Maeno Y., Takada K et al. *Journal of the physical society of Japan*. 2003, 72, 3041-3044 (in Eng.).
- [10] Briceno G., Chang H., Sun X. et al. *Science*. 1995, 270, 273-275. (in Eng.).
- [11] Taskin A.A., Lavrov A.N. and Ando Y. *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, P. 27201- 27204 (in Eng.).

- [12] Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Radiography, thermodynamics and electrophysics double iron alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 112 (In Russ.).
- [13] Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Double and triple chromite alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «TENGRITd»*, **2013**, 172 (In Russ.).
- [14] Kassenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Abil'daeva A. Zh. *Zhurnal neorgan. himii*. **2014**, 59, 4, 531-533 (In Russ.).
- [15] Kassenov B.K., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Isabaeva M.A., Davrenbekov S. Zh., Kasenova Sh. B., Abil'daeva A. Zh. *Zhurnal neorgan. himii*. **2013**, 58, 2, 243-245 (In Russ.).
- [16] Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. *M.: Izd-vo MGU*, **1969**, 232 (In Russ.).
- [17] Kivilis S.S. Technique measuring the density of liquids and solids. *M.: Standartgiz*, **1959**, 191 (In Russ.).
- [18] Platonov E. S., Buravoi S. E., Kurepin V. V., Petrov G. S. in Thermophysical Measurements and Devices. *L.: Mashinostroyeniye*, **1986**, 256. (In Russ.).
- [19] Technical Description and Operating Instructions for IT-S-400. *Aktyub. Zavod "Etalon", Aktyubinsk*, **1986**. (In Russ.).
- [20] 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 (in Eng.).
- [21] Spiridonov V. P. and Lopatkin A. A. Mathematical processing of Physicochemical data. *M.: Izd-va MGU*, **1970**, 221 (in Russ.).
- [22] Kumok V. N. In direct and inverse problems of chemical thermodynamics. The collection of articles. *Nauka, Sib. Otd., Novosibirsk*, **1987**, 108-123 (In Russ.).

**LaK₂CoMnO₅ ЖАҢА КОБАЛЬТ-МАНГАНИТІН СИНТЕЗІ
ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ**

**М.О. Туртубаева¹, Б.Қ. Қасенов², Ш.Б. Қасенова²,
Ж.И. Сағынтаева², Е.Е. Қуанышбеков¹**

¹ - Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.

² - Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.

Түйін сөздер: кобальт, манганит, синтез, рентгенография, термодинамика.

Аннотация. Соңғы жылдары қатты денелер физикасы мен химиясы дамуында негізгі назар бейорганикалық материалдар саласы зерттеулеріне бөлінуде. Осыған байланысты берілген жұмыстың мақсаты болып жаңа LaK₂CoMnO₅-тің синтезі мен олардың термодинамикалық тұрғыдан зерттеуі табылады. Керамикалық технология әдісімен лантан (III), кобальт (II), Mn(III) тотықтары мен калий карбонатынан LaK₂CoMnO₅ кобальт-манганиті синтезделініп алынды.

Рентгенфазалық әдіспен кобальт-манганиттің кубтық сингонияда кристалданатыны анықталып, келесідей тор көрсеткіштері алынды: $a=16,84$ Е, $V^0=4772,18$ Е³, $Z=6$, $V^0_{эл.ұя}=803,93$ Е³, $\rho_{рент.}=5,12$, $\rho_{пикн.}=5,09\pm 0,08$ г/см³. Кобальт-манганиттің термодинамикалық зерттеу нәтижелері көрсетілген. Жылу сыйымдылықты 298,15-673 К аралықта калориметрлік зерттеу нәтижелерінде қосылыстың $C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисығында 348 К және 448 К температураларында λ – сияқты эффектілер байқалып, оларды ескере отырып жылу сыйымдылықтарының тендеулері қорытылып шығарылды. Зерттеліп отырған кобальт-манганиттің термодинамикалық функцияларының $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$ және $F^{xx}(T)$ температураға тәуелділіктері есептелді.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 11 – 19

**TRANSITION OF COPPER (II) OXIDE - COPPER (II) SULFIDE
IN GALVANOSTATIC CONDITIONS****¹ M.M.Dospaev, ² I.V.Figurinene, ³ D.M.Dospaev,
³ B.B.Syzdykova, ⁴ K.S.Kakenov, ⁴ G.A. Esenbaeva**

¹Chemical and Metallurgical Institute named after Zh.Abishev; ² Karaganda State Medical University;
³Karaganda State Technical University; ⁴Karaganda Economic University
electrochimik@yandex.kz

Key words: electrolysis, copper (II) sulfide powder, copper (II) oxide powder, sodium sulfite.

Abstract. The regularities of the formation of copper (II) sulfide in the cathodic reduction of cupric oxide in sulfuric acid in the presence sulfidizer - sodium sulfite were established. Using the method of Gauss-Seidel-Malyshev experiment planning there were studied the effect of factors such as current density, concentration of sulfuric acid and sodium sulfite, the electrolyte temperature and duration of the electrolysis current efficiency for copper (II) sulfide. The anode is lead plate, cathode – titanium plate. After electrolysis the residual content of copper oxide in the product of electrolysis is removed by washing with a solution of sulfuric acid. According to the results of electron microscopic studies, the particle size of the copper (II) sulfide powder constitutes 1-3mkm. The mathematical model studied by kinetic parameters of the process, defined private depending on the studied factors and generalizing the equation derived in view of important functions, which are calculated on the basis of a nomogram for determining other conditions of conducting electrolysis.

УДК 541.13:546.19

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ОКСИД МЕДИ (II) -
СУЛЬФИД МЕДИ (II) В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ****¹М.М.Доспаев, ²И.В.Фигуринене, ³Д.М.Доспаев,
³Б.Б.Сыздыкова, ⁴К.С.Какенов, ⁴Г.А.Есенбаева**

¹ Химико-металлургический институт им.Ж.Абишева;
²Карагандинский государственный медицинский университет;
³Карагандинский государственный технический университет;
⁴ Карагандинский экономический университет

Ключевые слова: электролиз, медь, порошок сульфида меди (II), порошок оксида меди (II), сульфит натрия.

Аннотация. Установлены закономерности формирования сульфида меди (II) при катодном восстановлении оксида двухвалентной меди в сернокислой среде в присутствии сульфидизатора – сульфита натрия. С использованием метода планирования эксперимента Зейделя-Гаусса-Мальшева было изучено влияние таких факторов, как плотность тока, концентрация серной кислоты и сульфита натрия, температура электролита и продолжительность электролиза на выход по току сульфида меди (II). Анодом служил свинец, катодом - титан. После электролиза остаточное содержание оксида меди в продукте электролиза удаляли путем промывания раствором серной кислоты. Согласно результатам электронномикроскопических исследований, размеры частиц порошка сульфида меди(II) составляют 1-3мкм. Получена математическая модель, изучены кинетические параметры процесса, определены частные зависимости от изучаемых факторов и выведено обобщающее уравнение с учетом значимых функций, на основании которых рассчитана номограмма для определения других условий ведения электролиза.

Введение.

Сульфиды меди используются как основной компонент при изготовлении различных противозносных металлоплакирующих смазочных присадок [1-6]. В работе [7] исследован механизм теплового сульфидирования оксидов меди серой, отжиг проводили при температурах 150-1050⁰С. Авторы [8] получили наноструктурированные пленки Cu_xS из ZnO фотоэлектрохимически в растворе Na₂S_x. В работе [9] получали токопроводящие покрытия из сульфидов меди на поверхности диэлектриков путем погружения последних в раствор аммиачных комплексов меди и сульфидов. В работах [10-13] синтезировали CuS в различных средах. Целью нашей работы являлось изучение перехода оксида меди (II) в сульфид меди(II) в условиях электролиза.

Методика экспериментов.

Гальваностатические исследования проводили в стеклянном электролизере с разделением анодного и катодного пространств кислотоупорной тканью при интенсивном перемешивании. Анодом служил свинец, катодом - титан. Порошковый оксид меди в количестве 2,5 г загружали в катодное пространство электролизера, заливали раствор электролита объемом 300 мл, содержащий серную кислоту концентрацией 100 г/л и сульфит натрия 6,61 г/л в качестве сульфидизатора. После электролиза осадок сульфида двухвалентной меди фильтровали, промывали дистиллированной водой, высушивали. Остаточное содержание оксида меди в продукте электролиза легко отделяется путем промывания раствором серной кислоты (1:3). Полученный чистый сульфид двухвалентной меди подтвержден результатами химического и рентгенофазового анализов.

Обсуждение результатов.

В ходе электролиза, проведенного нами при вышеуказанных условиях, частицы оксида меди при катодной поляризации в момент соударения с катодом восстанавливаются до металлической меди по твердофазному механизму [14-17]:



кроме того, на катоде параллельно происходит образование элементарной серы из сульфита натрия, по реакции:

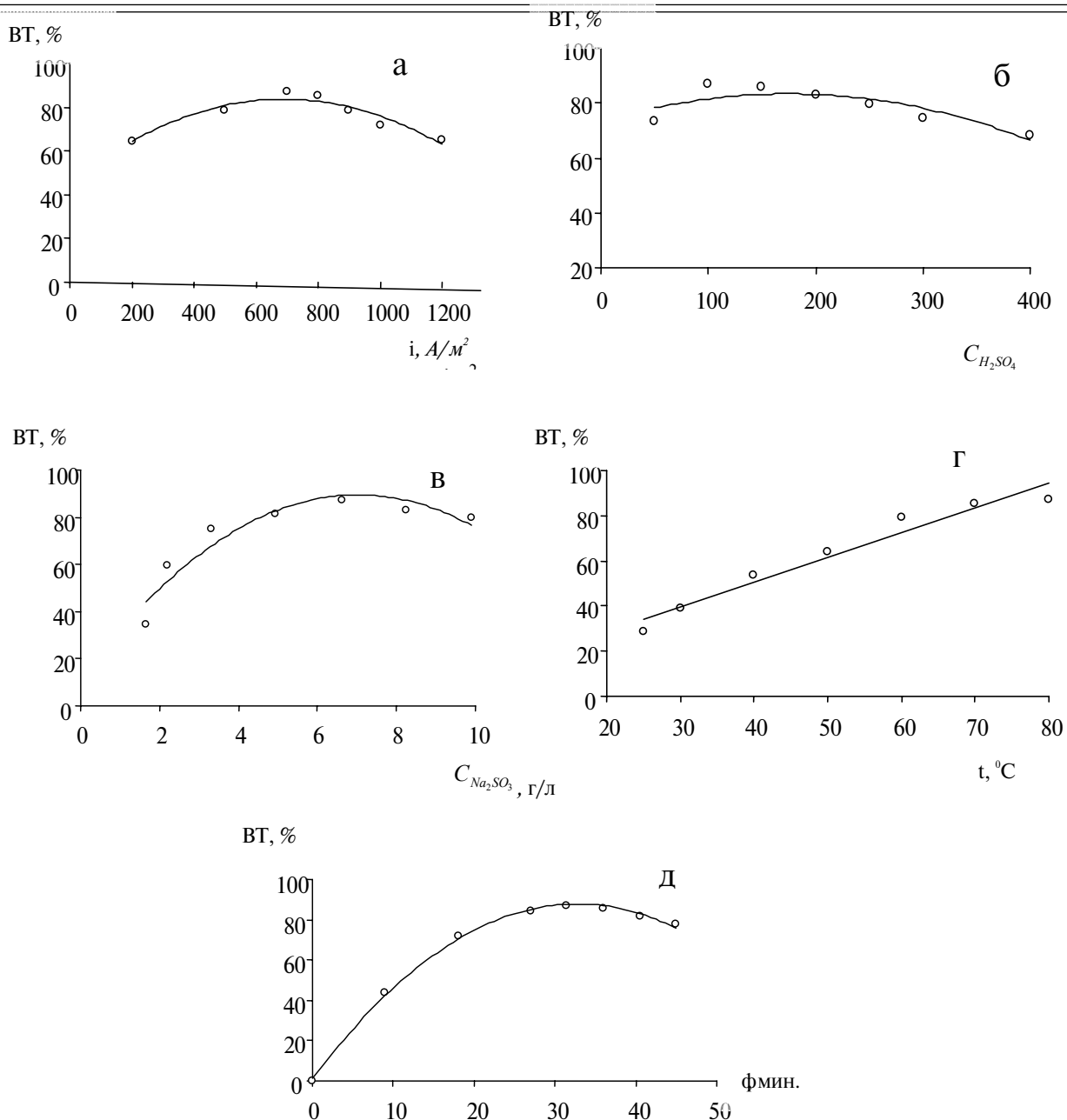


Свежеобразованные активные частицы меди и серы моментально взаимодействуют в прикатодном слое с образованием сульфида двухвалентной меди [18, 19]:



Методом Зейделя-Гаусса-Мальшева исследовано влияние катодной плотности тока, концентрации серной кислоты и сульфита натрия, температуры, продолжительности электролиза на выход по току сульфида меди(II). Были построены графики частных зависимостей, которые приведены на рисунке 1. Из рисунка 1, а видно, что при увеличении плотности тока выход по току сульфида меди(II) повышается и при 700-800 А/м² достигает максимального значения. Увеличение плотности тока выше оптимальных параметров приводит к снижению выхода по току сульфида меди(II). Это объясняется тем, что с повышением плотности тока растет скорость побочных процессов – выделения водорода и образования сероводорода.

Концентрация электролита – серной кислоты оказывает существенное влияние на выход по току получаемого продукта (рисунок 1, б). При оптимальной концентрации электролита выход по току достигает 87,1%.



Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям из таблицы 1;
 а – влияние плотности тока; б – влияние концентрации серной кислоты; в – влияние концентрации сульфита натрия; г – влияние температуры электролита; д – влияние продолжительности электролиза;

Рисунок 1 – Зависимости выхода по току сульфида меди(II) от заданных факторов

При концентрациях ниже оптимального значения выход по току составляет всего лишь 73,44%, а выше оптимального равен 68,48%, поскольку с увеличением кислотности выше 100 г/л наблюдается частичное химическое растворение оксида меди (II) [20, 21]. При этом резко снижается доля твердофазного восстановления оксида меди(II), то есть прямого разряда частиц до элементного состояния по реакции (1). Таким образом, оптимальная концентрация серной кислоты 100 г/л, именно при этой концентрации раствор имеет достаточно высокую электропроводность и обеспечиваются все условия для формирования сульфида двухвалентной меди согласно реакции (3).

При исследовании влияния концентрации сульфидизатора на выход по току CuS установлена оптимальная концентрация сульфита натрия – 6,61 г/л (рисунок 1, в). При концентрациях Na₂SO₃ ниже 6,61 г/л в процессе электролиза количества образующейся серы недостаточно для сульфидирования меди и формирования сульфида меди(II). При концентрациях выше 6,61 г/л наблюдается избыточное образование элементной серы, кроме того на катоде возможно протекание реакции восстановления сульфит-ионов до тиосульфат-ионов, что существенно сказывается на выходе по току.

Повышение выхода по току с ростом температуры электролита (рисунок 1, г) обусловлено увеличением скорости диффузии разряжающихся ионов сульфита к катоду. Кроме того, облегчается процесс твердофазного прямого разряда частиц оксида меди(II) [14, 15]. Выход по току в исследуемом интервале 25-80 °С повышается с 28,7 до 87,7% соответственно.

С увеличением продолжительности электролиза (рисунок 1, д) в интервале 10-30 мин. выход по току повышается с 41,67 до 84,62%. Дальнейшее продолжение электролиза сопровождается понижением показателей выхода по току, чему свидетельствует окончание процесса восстановления, то есть исчерпание запаса оксида меди(II) и усиление побочного процесса выделения водорода.

Адекватность частных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции R и его значимости t_R (таблица 1).

Таблица 1 – Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций выхода по току сульфида меди(II)

Функция выхода по току, %	R	Условие t _R >2	Значимость
$BT = -8,0 \cdot 10^{-5} i^2 + 0,1101i + 45,693$	0,9426	18,92>2	значима
$BT = 0,0003C_{H_2SO_4}^2 + 0,1161C_{H_2SO_4} + 73,19$	0,6983	3,05>2	значима
$BT = -1,5801C_{Na_2SO_3}^2 + 22,2C_{Na_2SO_3} + 11,563$	0,9343	16,45>2	значима
$BT = 1,1t + 6,6926$	0,9710	37,97>2	значима
$BT = -0,0808\tau^2 + 5,2932\tau + 1,1822$	0,9989	1147,0>2	значима

Полученные уравнения для выхода по току сульфида меди(II) (таблица 1) с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщаются по общим условиям (i, -700А/м², m_{CuO} - 2,5 г, C_{H₂SO₄} -100г/л, C_{Na₂SO₃} - 6,61 г/л, τ- 31,5 мин, t – 80 °С), значение BT = 87,4134%. При этом обобщенное уравнение выразится как

$$BT = \frac{87,4134(0,1101i - 8,0 \cdot 10^{-5} i^2 + 45,693)(0,0003C_{H_2SO_4}^2 + 0,1161C_{H_2SO_4} + 73,19)(1,1t + 6,6926)}{5069828579[(22,2C_{Na_2SO_3} - 1,5801C_{Na_2SO_3}^2 + 11,563)(5,2932\tau - 0,0808\tau^2 + 1,1822)]^{-1}} \quad (4)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета определили значения R=0,86 и t_R=3,27>2, что подтверждает адекватность описания данных эксперимента настоящим уравнением.

Полученную модель (4) используем для проведения кинетического анализа электролиза [22] до продолжительности 31,5 мин. (рисунок 1, д), то есть до изменения характера процесса. В данном случае зависимость описывается степенной функцией $BT = 13,104\tau^{0,563}$ с коэффициентом корреляции R=0,9716 и его значимостью t_R=12,34>2. Обобщенное уравнение при этом примет вид

$$BT = \frac{88,1448(0,1101i - 8,0 \cdot 10^{-5} i^2 + 45,693)(0,0003C_{H_2SO_4}^2 + 0,1161C_{H_2SO_4} + 73,19)(1,1t + 6,6926)}{528113881[(22,2C_{Na_2SO_3} - 1,5801C_{Na_2SO_3}^2 + 11,563)(13,104\tau^{0,563})]^{-1}} \quad (5)$$

Для взятия частной производной по продолжительности электролиза (τ), то есть остальные переменные являются постоянными, что позволяет обозначить их в уравнении (5) вместе с другими коэффициентами общей величиной, например, K

$$\frac{2,1871 \cdot 10^{-7} (0,1101i - 8,0 \cdot 10^{-5} i^2 + 45,693)(0,0003C_{H_2SO_4}^2 + 0,1161C_{H_2SO_4} + 73,19)}{[(1,1t + 6,6926)(22,2C_{Na_2SO_3} - 1,5801C_{Na_2SO_3}^2 + 11,563)]^{-1}} = K,$$

обобщенное уравнение выразится как

$$BT = K \tau^{0,563}, \quad (6)$$

отсюда скорость процесса равна

$$\frac{dBT}{d\tau} = 0,563 \cdot K \tau^{-0,437}, \quad (7)$$

заменяя в исходном уравнении (6) τ на BT , получим

$$\tau = \left(\frac{BT}{K} \right)^{1/0,437} = \left(\frac{BT}{K} \right)^{-2,2883}. \quad (8)$$

Подставляя уравнение (8) в (7) и выражение для K , получим уравнение скорости в развернутом виде

$$\frac{dBT}{d\tau} = 0,563 \cdot K \left[\left(\frac{BT}{K} \right)^{-2,2883} \right]^{0,437} = 0,563 \cdot K \left(\frac{BT}{K} \right)^{-0,9999}. \quad (9)$$

Значения скорости процесса по уравнению (9) приведены в таблице 2 при различных заданных величинах выхода по току.

Таблица 2 – Результаты кинетического анализа для выхода по току сульфида меди(II)

Выход по току, заданная величина	Скорость (%/мин) при температуре электролиза, °C						
	25	30	40	50	60	70	80
	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$
20	0,5862	0,7899	1,2884	1,9083	2,6494	3,5189	4,4956
40	0,2931	0,3950	0,6443	0,9542	1,3248	1,7560	2,2479
60	0,1954	0,2633	0,4295	0,6362	0,8832	1,1707	1,4987
80	0,1465	0,1975	0,3221	0,4771	0,6624	0,8781	1,1241

Как видно из таблицы, скорость электролиза закономерно повышается с увеличением температуры в интервале 25-80 °C и по такой же тенденции понижается с повышением выхода по току ввиду диффузионных затруднений.

Полученные из уравнения (9) значения скорости процесса для пяти температур (25-80 °C) перевели в аррениусовые координаты $\ln \frac{dBT}{d\tau} - 1/T$ с построением прямолинейной зависимости (рисунок 2).

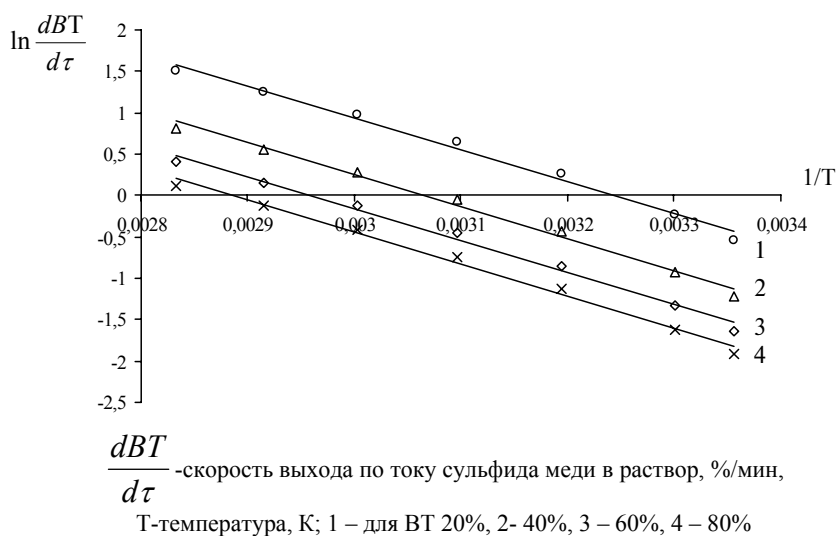


Рисунок 2 – Зависимость скорости выхода по току от температуры в аррениусовых координатах

По данной зависимости была найдена величина кажущейся энергии активации. Последняя составила для любого выхода по току сульфида меди(II) 32,23 кДж/моль, что указывает на переходный режим протекания процесса, то есть скорость диффузии и скорость реакции примерно сопоставимы.

С использованием полученной модели (4) была построена номограмма для выхода по току сульфида двухвалентной меди (таблица 3). Полученное в некоторых случаях значение выхода по току выше 100% возможно связано с восстановлением ионов меди, образующихся при частичном растворении оксида, и взаимодействием их с элементарной серой, что приводит к образованию дополнительного количества сульфида меди(II) по реакции (3). С помощью номограммы определены и другие условия образования сульфида меди(II) с высоким выходом по току. Размеры частиц порошка сульфида двухвалентной меди, определенные электронномикроскопическим методом, составляют 1-3мкм. На рисунке 3 показана микрофотография сульфида двухвалентной меди.



Рисунок 3 – Микрофотография сульфида двухвалентной меди (x1500)

Таблица 3 – Номограмма выхода по току сульфида меди(II)

i, A/m ²		200				700				850				1100				
t, °C	$C_{Na_2SO_3}$	$\frac{H_2SO_4}{t, \text{ мин}}$	40	80	150	300	40	80	150	300	40	80	150	300	40	80	150	300
30	1,5	5	3,66	3,94	4,55	6,31	4,74	5,11	5,89	8,17	4,62	4,98	5,75	7,97	3,97	4,28	4,94	6,85
		15	8,91	9,6	11,1	15,4	11,5	12,4	14,4	19,9	11,3	12,1	14	19,4	9,67	10,4	12	16,7
		30	12,5	13,4	15,5	21,5	16,1	17,4	20,1	27,8	15,7	17	19,6	27,1	13,5	14,6	16,8	23,3
		45	10,8	11,7	13,5	18,7	14	15,1	17,4	24,2	13,7	14,7	17	23,6	11,7	12,7	14,6	20,2
	3,5	5	6,19	6,68	7,7	10,7	8,02	8,65	9,97	13,8	7,82	8,43	9,73	13,5	6,72	7,24	8,36	11,6
		15	15,1	16,3	18,8	26	19,5	21,1	24,3	33,7	19	20,5	23,7	32,8	16,4	17,6	20,3	28,2
		30	21,1	22,7	26,2	36,4	27,3	29,4	34	47,1	26,6	28,7	33,1	45,9	22,9	24,7	28,5	39,5
		45	18,3	19,7	22,8	31,6	23,7	25,6	29,5	40,9	23,1	24,9	28,7	39,9	19,9	21,4	24,7	34,3
	6	5	7,79	8,39	9,68	13,4	10,1	10,9	12,5	17,4	9,84	10,6	12,2	17	8,45	9,11	10,5	14,6
		15	19	20,4	23,6	32,7	24,6	26,5	30,5	42,3	23,9	25,8	29,8	41,3	20,6	22,2	25,6	35,5
		30	26,5	28,6	33	45,7	34,3	37	42,7	59,2	33,5	36,1	41,6	57,7	28,8	31	35,8	49,6
		45	23	24,8	28,6	39,7	29,8	32,1	37,1	51,4	29,1	31,3	36,1	50,1	25	26,9	31,1	43,1
	10	5	6,7	7,22	8,32	11,5	8,67	9,35	10,8	15	8,46	9,11	10,5	14,6	7,26	7,83	9,03	12,5
		15	16,3	17,6	20,3	28,1	21,1	22,8	26,2	36,4	20,6	22,2	25,6	35,5	17,7	19,1	22	30,5
		30	22,8	24,6	28,3	39,3	29,5	31,8	36,7	50,9	28,8	31	35,8	49,6	24,7	26,7	30,7	42,6
		45	19,8	21,3	24,6	34,1	25,6	27,6	31,9	44,2	25	26,9	31,1	43,1	21,5	23,1	26,7	37
45	1,5	5	5,18	5,58	6,44	8,93	6,71	7,23	8,34	11,6	6,54	7,05	8,14	11,3	5,62	6,06	6,99	9,69
		15	12,6	13,6	15,7	21,8	16,3	17,6	20,3	28,2	15,9	17,2	19,8	27,5	13,7	14,8	17	23,6
		30	17,6	19	21,9	30,4	22,9	24,6	28,4	39,4	22,3	24	27,7	38,4	19,1	20,6	23,8	33
		45	15,3	16,5	19	26,4	19,8	21,4	24,7	34,2	19,3	20,8	24	33,4	16,6	17,9	20,7	28,7
	3,5	5	8,77	9,45	10,9	15,1	11,4	12,2	14,1	19,6	11,1	11,9	13,8	19,1	9,52	10,3	11,8	16,4
		15	21,4	23	26,5	36,8	27,7	29,8	34,4	47,7	27	29,1	33,5	46,5	23,2	25	28,8	39,9
		30	29,9	32,2	37,1	51,5	38,7	41,7	48,1	66,7	37,7	40,6	46,9	65	32,4	34,9	40,3	55,9
		45	25,9	27,9	32,2	44,7	33,6	36,2	41,7	57,9	32,7	35,3	40,7	56,4	28,1	30,3	35	48,5
60	6	5	11	11,9	13,7	19	14,3	15,4	17,8	24,6	13,9	15	17,3	24	12	12,9	14,9	20,6
		15	26,8	28,9	33,4	46,3	34,8	37,5	43,2	59,9	33,9	36,5	42,1	58,4	29,1	31,4	36,2	50,2
		30	37,5	40,5	46,7	64,7	48,6	52,4	60,4	83,8	47,4	51,1	58,9	81,7	40,7	43,9	50,6	70,2
		45	32,6	35,1	40,5	56,2	42,2	45,5	52,5	72,8	41,2	44,4	51,2	71	35,4	38,1	44	61
	10	5	9,48	10,2	11,8	16,3	12,3	13,2	15,3	21,2	12	12,9	14,9	20,6	10,3	11,1	12,8	17,7
		15	23,1	24,9	28,7	39,8	29,9	32,2	37,2	51,5	29,1	31,4	36,2	50,3	25	27	31,1	43,2
		30	32,3	34,8	40,1	55,6	41,8	45	52	72,1	40,8	43,9	50,7	70,3	35	37,7	43,5	60,4
		45	28	30,2	34,8	48,3	36,3	39,1	45,1	62,6	35,4	38,1	44	61	30,4	32,8	37,8	52,4
60	1,5	5	6,7	7,22	8,33	11,6	8,68	9,36	10,8	15	8,47	9,12	10,5	14,6	7,27	7,84	9,04	12,5
		15	16,3	17,6	20,3	28,1	21,1	22,8	26,3	36,5	20,6	22,2	25,6	35,5	17,7	19,1	22	30,5
		30	22,8	24,6	28,4	39,4	29,6	31,9	36,8	51	28,8	31,1	35,8	49,7	24,8	26,7	30,8	42,7
		45	19,8	21,4	24,6	34,2	25,7	27,7	31,9	44,3	25	27	31,1	43,1	21,5	23,2	26,7	37,1
	3,5	5	11,3	12,2	14,1	19,6	14,7	15,8	18,3	25,3	14,3	15,4	17,8	24,7	12,3	13,3	15,3	21,2
		15	27,6	29,8	34,3	47,6	35,8	38,6	44,5	61,7	34,9	37,6	43,4	60,1	30	32,3	37,3	51,7
		30	38,6	41,6	48	66,6	50	53,9	62,2	86,3	48,8	52,6	60,6	84,1	41,9	45,2	52,1	72,3
		45	33,5	36,1	41,7	57,8	43,4	46,8	54	74,9	42,4	45,6	52,7	73	36,4	39,2	45,2	62,7
	6	5	14,3	15,4	17,7	24,6	18,5	19,9	23	31,8	18	19,4	22,4	31,1	15,5	16,7	19,2	26,7
		15	34,7	37,4	43,2	59,9	45	48,5	55,9	77,5	43,9	47,3	54,5	75,6	37,7	40,6	46,8	65
		30	48,6	52,3	60,4	83,7	62,9	67,8	78,2	108	61,3	66,1	76,2	106	52,7	56,8	65,5	90,8
		45	42,2	45,4	52,4	72,7	54,6	58,8	67,9	94,1	53,2	57,4	66,2	91,8	45,7	49,3	56,9	78,9
10	5	12,3	13,2	15,2	21,1	15,9	17,1	19,7	27,4	15,5	16,7	19,3	26,7	13,3	14,3	16,5	22,9	
	15	29,9	32,2	37,1	51,5	38,7	41,7	48,1	66,7	37,7	40,6	46,9	65	32,4	34,9	40,3	55,9	
	30	41,7	45	51,9	72	54,1	58,3	67,2	93,2	52,7	56,8	65,5	90,9	45,3	48,8	56,3	78,1	

		45	36,2	39,1	45,1	62,5	46,9	50,6	58,4	80,9	45,8	49,3	56,9	78,9	39,3	42,4	48,9	67,8
80	1,5	5	8,73	9,41	10,9	15,1	11,3	12,2	14,1	19,5	11	11,9	13,7	19	9,48	10,2	11,8	16,3
		15	21,3	22,9	26,4	36,7	27,5	29,7	34,2	47,5	26,9	28,9	33,4	46,3	23,1	24,9	28,7	39,8
		30	29,7	32	37	51,3	38,5	41,5	47,9	66,4	37,6	40,5	46,7	64,7	32,3	34,8	40,1	55,6
		45	25,8	27,8	32,1	44,5	33,4	36	41,6	57,6	32,6	35,1	40,5	56,2	28	30,2	34,8	48,3
	3,5	5	14,8	15,9	18,4	25,5	19,1	20,6	23,8	33	18,7	20,1	23,2	32,2	16	17,3	19,9	27,6
		15	36	38,8	44,7	62	46,6	50,2	57,9	80,4	45,4	49	56,5	78,4	39	42,1	48,5	67,3
		30	50,3	54,2	62,6	86,8	65,2	70,2	81	112	63,5	68,5	79	110	54,6	58,8	67,9	94,1
		45	43,7	47,1	54,3	75,3	56,6	61	70,3	97,6	55,2	59,5	68,6	95,1	47,4	51,1	58,9	81,7
	6	5	18,6	20	23,1	32	24,1	25,9	29,9	41,5	23,5	25,3	29,2	40,5	20,2	21,7	25,1	34,8
		15	45,2	48,7	56,2	78	58,6	63,1	72,8	101	57,1	61,6	71	98,5	49,1	52,9	61	84,6
		30	63,3	68,2	78,6	109	81,9	88,3	102	141	79,9	86,1	99,3	138	68,6	74	85,3	118
		45	54,9	59,2	68,3	94,7	71,1	76,7	88,4	123	69,4	74,7	86,2	120	59,6	64,2	74,1	103
	10	5	16	17,2	19,9	27,5	20,7	22,3	25,7	35,7	20,2	21,7	25,1	34,8	17,3	18,7	21,5	29,9
		15	38,9	41,9	48,3	67	50,4	54,3	62,6	86,8	49,1	52,9	61,1	84,7	42,2	45,5	52,5	72,8
		30	54,4	58,6	67,6	93,8	70,4	75,9	87,6	121	68,7	74	85,4	118	59	63,6	73,4	102
		45	47,2	50,9	58,7	81,4	61,2	65,9	76	105	59,6	64,3	74,1	103	51,2	55,2	63,7	88,3

Выводы.

Определены оптимальные параметры образования сульфида меди(II) при катодном восстановлении оксида двухвалентной меди в сернокислой среде в присутствии сульфидизатора – сульфита натрия. Методом Зейделя-Гаусса-Мальшева изучено влияние плотности тока, концентраций серной кислоты, сульфита натрия, температуры электролита и продолжительности электролиза. Получена математическая модель выхода по току сульфида меди(II). Изучены кинетические параметры процесса и рассчитана номограмма. Согласно результатам электронномикроскопических исследований, размеры частиц порошка сульфида меди(II) составляют 1-3 мкм.

Источник финансирования исследований: Грантовое финансирование Комитетом по науке Министерства образования и науки Республики Казахстан по проекту: «Разработка научных основ электролитического получения наночастиц порошков сульфидных соединений меди и создание технологии изготовления антикоррозионных, плакирующих смазочных присадок с улучшенными трибологическими свойствами»

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.с. № 1643593 (СССР). Металлоплакирующая смазка // Кужаров А.С. Б.И. -1991. -№ 15.
- [2] Ившин Я.В. Контактное меднение хромистых сталей с целью последующей обработки их давлением // Прикладная электрохимия: Межвузовский сборник научных трудов / КХТИ. -1992. -С.63-65.
- [3] Карбасов Б.Г., Устиненкова Л.Е., Тихонов К.И. Образование поверхностных сплавов при контактном обмене // Электрохимия. -1997. -Т.33.-№5.-С.602-604.
- [4] Попов Ю.А., Сидоренко СМ., Саха С. О закономерностях пассивации металлов. I. // Защита металлов. -1997.-Т.33. -№3. -С.229-233.
- [5] Ившин Я.В., Гудин Н.В. Влияние pH электролита на кинетику нестационарного контактного обмена меди на малоуглеродистой стали // Защита металлов. -1993.-Т.29. -№4.-С.659-663.
- [6] Степанова Л.И. Мозолевская Т.В. Пуровская О.Г. Электрохимическое поведение нестехиометрического сульфида меди в растворах гальванического осаждения меди различного состава // Весті НАН Беларусі, Сер. хімічных навук. 2000. -№ 3.-С.93-98
- [7] Бычков П. С., Власов О. А. Изменение фазового состава оксидов меди при сульфидировании // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева. 2006. Вып.3. С.43-46.
- [8] Kozyt'skiy A.V., Stroyuk O.L., Breslavskiy A.Ya., Kuchmy S.Ya., Skorik N.A., Moskalyuk V. O. Structured films of Cu_xS – counter electrodes for solar cells based on FTO/ZnO/CdS heterostructures and sulfide/polysulfide redox couple. Theoretical and Experimental Chemistry. 2013. Vol. 49. №. 4. P.213-218.
- [9] Ившин Я.В. Роль сопутствующих реакций при электрохимическом формировании функциональных гальванических покрытий: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.05. Казань. -2001. -259с.
- [10] Сафина Л.Р., Петрова Т.П., Шапник М.С. Влияние сульфосалицилат-ионов на устойчивость интермедиата при разряде комплексов меди (II) из моноэтаноламиновых электролитов // Электрохимия. -1996.-Т.32. -№11.-С.1386-1388.
- [11] Nascu C., Pop I., Ionescu V., Andrea E., Bratu I. Spray pyrolysis deposition of CuS thin films. Mater Lett. 1997. 32:73–77
- [12] Zhang Y.C., Hu X.Y., Quao T. Shape-controlled synthesis of CuS nanocrystallites via a facile hydrothermal route. Solid State Commun. 2004. 132:779–782
- [13] Dong X., Potter D., Erkey C. Synthesis of CuS nanoparticles in water-in-carbon dioxide microemulsions Ind. Eng. Chem. Res. 2002. 41:4489–4493

- [14] Даушева М.Р., Сонгина О.А. Поведение суспензии труднорастворимых веществ на электродах // Успехи химии. - 1973. -Т. 42. -№ 2. -С. 323-342.
- [15] Букетов Е.А., Угорец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата: Наука. 1975. 326 с.
- [16] Hurlen T., Oftesen G., Stamset A. Kinetics of copper dissolution and deposition in aqueous sulphate solution. *Electrochem. Acta.* 1978. V.23. №1. P.39-44.
- [17] Кабанов Б.Н., Астахов И.И., Киселева И.Г. Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука. 1981. 200с.
- [18] Баешов А.Б., Омарова А.К., Мамырбекова А.К., Баешова С.А. Изучение электрохимического поведения серы в сернокислых растворах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых // Тезисы Международной научной школы-конференции молодых ученых «Инновационные нанотехнологии в области катализа и электрохимии», Алматы. -2006. -С.45
- [19] Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. – Алма-Ата: Наука. -1990. – 107 с.
- [20] Данилов А.И., Молодкина Е.В., Полукаров Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации меди на платине. Влияние концентрации серной кислоты //Электрохимия. -1997.-Т.33. -№3.-С.313-319.
- [21] Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ. Издательство: LAP LAMBERT Academic Publishing. -2012. -72с.
- [22] Малышев В.П. Кинетический и технологический анализ обобщающих математических моделей химико-металлургических процессов // Доклады Национальной академии наук РК. -2008. -№ 2. -С.13-18.

REFERENCES

- [1] A.S. № 1643593 (SSSR). Kuzharov A.S. *B.I.* 1991. № 15. (in Russ.).
- [2] Ivshin Ia.V. *Prikladnaia elektrokimiia: Mezhdunarodnyi sbornik nauchnykh trudov KKhTI.* 1992. 63-65. (in Russ.).
- [3] Karbasov B.G., Ustinenkova L.E., Tikhonov K.I. *Elektrokimiia.* 1997. T.33. №5. 602-604. (in Russ.).
- [4] Popov Iu.A., Sidorenko S.M., Sakha S. *Zashchita metallov.* 1997. T.33. №3. 229-233. (in Russ.).
- [5] Ivshin Ia.V., Gudin N.V. *Zashchita metallov.* 1993. T.29. №4. 659-663. (in Russ.).
- [6] Stepanova L.I. Mozolevskaia T.V. Purovskaia O.G. *Vestni NAN Belarusi, Ser. khimichnykh nauk.* 2000. № 3. 93-98. (in Russ.).
- [7] Bychkov P. S., Vlasov O. A. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta imeni akademika M. F. Reshetneva.* 2006. V.3. 43-46. (in Russ.).
- [8] Kozytskiy A.V., Stroyuk O.L., Breslavskiy A.Ya., Kuchmy S.Ya., Skorik N.A., Moskalyuk V. O. Structured films of Cu_xS – counter electrodes for solar cells based on FTO/ZnO/CdS heterostructures and sulfide/polysulfide redox couple. *Theoretical and Experimental Chemistry.* 2013. Vol. 49. №. 4. P.213-218 (in Eng.).
- [9] Ivshin Ia.V. Rol' soputstvuyushchikh reaktsii pri elektrokhimicheskom formirovani funktsional'nykh gal'vanicheskikh pokrytii: diss. ... dokt. khim. nauk: 02.00.05. Kazan'. 2001. 259. (in Russ.).
- [10] Safina L.R., Petrova T.P., Shapnik M.S. *Elektrokimiia.* 1996. T.32. №11. 1386-1388. (in Russ.).
- [11] Nascu C., Pop I., Ionescu V., Indrea E., Bratu I. *Mater Lett.* 1997. 32:73–77 (in Eng.).
- [12] Zhang Y.C., Hu X.Y., Quao T. *Solid State Commun.* 2004. 132:779–782 (in Eng.).
- [13] Dong X., Potter D., Erkey C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. 41:4489–4493 (in Eng.).
- [14] Dausheva M.R., Songina O.A. *Uspekhi khimii.* 1973. T. 42. № 2. 323-342. (in Russ.).
- [15] Buketov E.A., Ugorets M.Z. *Alma-Ata: Nauka.* 1975. 326. (in Russ.).
- [16] Hurlen T., Oftesen G., Stamset A. *Electrochem. Acta.* 1978. V.23. №1. P.39-44. (in Eng.).
- [17] Kabanov B.N., Astakhov I.I., Kiseleva I.G. Kinetika slozhnykh elektrokhimicheskikh reaktsii. -M.: Nauka. 1981. 200 (in Russ.).
- [18] Baeshov A.B., Omarova A.K., Mamyrbekova A.K., Baeshova S.A. *Tezisy Mezhdunarodnoi nauchnoi shkoly-konferentsii molodykh uchennykh «Innovatsionnye nanotekhnologii v oblasti kataliza i elektrokhimii», Almaty.* 2006. 45 (in Russ.).
- [19] Baeshov A. Elektrokhimicheskie metody izvlecheniia medi, khal'kogenov i sinteza ikh soedinenii. *Alma-Ata: Nauka.* 1990. 107 (in Russ.).
- [20] Danilov A.I., Molodkina E.V., Polukarov Iu.M. *Elektrokimiia.* 1997. T.33. №3. 313-319. (in Russ.).
- [21] Baeshov A., Baeshova A.K. Elektrokhimicheskie sposoby polucheniia neorganicheskikh veshchestv. *LAP LAMBERT Academic Publishing.* 2012. 72 (in Russ.).
- [22] Malyshev V.P. *Doklady Natsional'noi akademii nauk RK.* 2008. № 2. 13-18. (in Russ.).

ГАЛЬВАНОСТАТИКАЛЫҚ ЖАҒДАЙДА МЫС ТОТЫҒЫ (II) –
МЫС СУЛЬФИДІ (II) ӨТУІН ЗЕРТТЕУ

¹М.М. Доспаев, ²И.В. Фигуринене, ³Д.М. Доспаев, ³Б.Б. Сыздыкова, ⁴К.С. Какенов, ⁴Г.А. Есенбаева

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты; ²Қарағанды мемлекеттік медицина университеті;

³Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті; ⁴Қарағанды экономикалық университеті

Түйін сөздер: электролиз, мыс сульфиді (II) ұнтағы, мыс тотығы (II) ұнтағы, натрий сульфиті.

Аннотация. Сульфидтеуші натрий сульфитінің қатысуымен күкірт қышқылды ортада мыс (II) тотығын катодта тотықсыздандырғандағы мыс (II) сульфидінің түзілу заңдылықтары анықталды. Зейдел-Гаусс-Малышев экспериментті математикалық жоспарлау әдісін пайдалана отырып мыс (II) сульфидінің ток шығымына, ток тығыздығы, күкірт қышқылы және натрий сульфиті концентрацияларының, электролит температурасы және электролиз ұзақтығы факторларының әсері зерттелді. Процестің кинетикалық көрсеткіштері зерттеліп, математикалық моделі алынды, зерттелуші факторларға тәуелділіктері анықталды және маңызды функциялары ескеріле отырып жалпылау теңдеулері шығарылды. Осы теңдеулер негізінде электролиз жүргізуге басқа жағдайларды анықтау үшін номограмма есептелінді.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 20 – 26

УДК 539.23

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ХИТОЗАНА

Ф.Р. Султанов^{1,2}, А.А. Уразгалиева^{1,2}, Б. Бакболат^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}, Shin-Shem Pei³

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

³Хьюстонский Университет, Центр перспективных материалов, Хьюстон, США
fail_23@bk.ru

Ключевые слова: аэрогель, карбонизация, сорбция, хитозан, сублимация

Аннотация. Данная статья посвящена синтезу и исследованию аэрогелей на основе углеродных наноматериалов. Аэрогели на основе графена и других углеродных наноматериалов представляют собой класс ультралегких систем, в которых жидкая фаза полностью замещена газообразной. Гомогенизацию углеродных нанотрубок с хитозаном проводили посредством ультразвуковой обработки, после чего для удаления воды из структуры геля применяли сублимационную сушку. Сублимация льда проводилась при температуре -15°С и давлении 40-50 Па. По окончании сублимации, которая в среднем длится 20 часов, полученные аэрогели были карбонизованы при температуре 800 °С в атмосфере инертного газа. Морфология поверхности полученных аэрогелей была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Была исследована гидрофобность и сорбционная емкость полученных аэрогелей по отношению к органическим жидкостям различных плотностей.

UDC 539.23

MULTIWALLED CARBON NANOTUBE/CHITOSAN BASED AEROGELS

F.R. Sultanov^{1,2}, A.A. Urazgaliyeva^{1,2}, B. Bakbolat^{1,2}, Z.A. Mansurov^{1,2}, Shin-Shem Pei³

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan;

²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

³University of Houston, Center for Advanced Materials, Houston, USA

Keywords: aerogel, carbonization, sorption, chitosan, sublimation

Abstract. This paper is devoted to synthesis and investigation of aerogels based on carbon nanomaterials. Graphene and other carbon nanomaterials based aerogels represent a class of ultra-light materials in which the liquid phase is completely substituted by gaseous. Aerogels were synthesized by homogenization of carbon nanotubes and chitosan under ultrasonic treatment and active stirring, followed by freeze-drying in order to remove the liquid from its structure. Freeze-drying was carried out at temperature of - 15°C and pressure of 40-50 Pa. After freeze-drying which lasted for 20 hours, the as-obtained aerogels were carbonized at temperature of 800 °C in an inert atmosphere. Surface morphology of resulting aerogels was studied using scanning electron microscopy. The hydrophobicity and sorption capacity to organic liquids that are characterized by different densities were investigated.

Introduction. Aerogel is a synthetic porous ultralight material derived from a gel, in which the liquid component of the gel has been replaced by a gaseous. These materials are characterized by extremely low density and exhibit a number of unique properties: toughness, transparency, heat resistance, very low

thermal conductivity. Among them are well known aerogels based on amorphous silica alumina, chromium and tin oxide. At the beginning of the 1990s the first aerogel based on carbon was synthesized [1].

The first carbon based aerogel was obtained in 1989 (Prof. Pekala) by carbonization of resorcinol-formaldehyde (RF) aerogel. In turn, it is usually treated as a kind of highly porous amorphous graphite foam. The basic idea of obtaining of RF-aerogel lies in high-temperature pyrolysis of resorcinol-formaldehyde (1000-1200 °C) at high pressure or in an inert gas atmosphere. In 1996 Hanzawa et al. developed a new approach in obtaining of carbonized RF aerogel characterized by ultrahigh surface area via activation of its carbon skeleton by using carbon dioxide [1].

In view of a huge variety of aerogels, for further investigation it is more perspective to study the carbon nanomaterials based aerogels because of its unique properties - extremely low density, low thermal conductivity, high elasticity (ability to recover its shape after repeated compression and expansion) and the ability to absorb organic liquids. The latter property can be used for oil spill recovery [2].

A huge number of researches are devoted to study of the phenomenon of synthesis of ultra-light, flexible and ultraporous aerogels based on carbon nanomaterials (CNM). The perspective and interesting is the study of the influence of the original type of CNM that used in the synthesis of 3D structures to the physic-chemical properties of the final products.

Nowadays there are many different approaches in synthesis of 3D porous materials. The most perspective and interesting to explore are the following areas of synthesis of aerogels:

1. Chemical reduction of graphene oxide followed by formation of a three-dimensional porous structure [3-5];
2. Composite aerogel based on carbon nanotubes (CNT) and graphene formed by chemical reduction of graphene oxide or using different chemical binders [6-8];
3. The chemical vapor deposition (CVD) method for the formation superhydrophobic aerogels and sponges using high temperature, metal substrate and gas vapours [9-10].

Graphene is a two-dimensional nano-material with a thickness of just one atom that contains sp²-hybridized carbon. Graphene is of great scientific interest because of its unique properties: surface area - 2600 m²/g [11], high thermal conductivity [12], high mechanical stiffness with Young's modulus of about 1000 GPa, [13], an unusual electrocatalytic activity [14] and optical properties [15].

More often in modern literature a great amount of articles are devoted to the area that is associated with the use of graphene oxide as a raw material for the synthesis of aerogels. The group of scientists [16] has done a detailed research in the field of producing of ultra-light and flexible (capable to restore the original shape after mechanical loadings) aerogel based on graphene oxide using its chemical reduction by ethylenediamine (EDA). A certain amount of reducing agent was added to the aqueous dispersion of graphene oxide. The resulting mixture was sealed in a glass vessel and heated for 6 hours at 95 °C, while the bonds were forming and resulted to the overall structure of the hydrogel. During the chemical reduction of graphene oxide, the OH-groups that are on a surface of graphene layers are reduced by functional amino-groups, and this in turn also has an effect on the structure of the graphene layers that are formatting the connection between each other.

After the formation of hydrogel it was freeze-dried for 48 hours while the whole solvent was completely removed from of hydrogel thus formatting the functional aerogel. For stabilization of aerogel, it was placed in a quartz tubular reactor and flashed with argon for 20 minutes until full deaeration. Once all the air has been forced out of the reactor by the stream of argon, aerogel was subjected to Microwave Irradiation (MWI) to carbonize and form the structure of resulting aerogel [16].

An innovative and easy-to-use method of synthesis of composite aerogels based on graphene and CNTs was proposed by Professor Qiu in [17]. Often superhydrophobicity occurs in the conditions of increased roughness, which results in the minimization of the contact between the surface and water due to entrained air [18, 19]. Given this fact, CNTs, or more exactly their vertically stacked arrays, were examined for the possibility of creating of superhydrophobic surfaces due to their large aspect ratios, chemical inertness and natural hydrophobicity [20]. In [19] composite aerogels based on graphene and CNTs were obtained by rapid microwave irradiation, in which the layers of graphene are vertically "carpeted" by aligned arrays of CNT, which in turn forms the superhydrophobicity of material. The resulting aerogel based on reduced graphene oxide [18] was immersed to a solution of acetone with ferrocene and dried. After that it was subjected to microwave irradiation for rapid growth of the nanotubes within the structure of the aerogel due to the decomposition of ferrocene. For the growth of CNTs within

the structure of the graphene aerogel, particles of iron and cyclopentadienyl served as the catalyst and the carbon source, respectively.

Experimental

Multiwalled CNTs were purchased in Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. (Houston, USA), a purity of 95% and the outer diameter 20-30 nm. Chitosan was purchased in Alfa Aesar (USA). The purchased chemicals were used without further purification.

Synthesis of MWCNT/chitosan based aerogels

A weighted amount (0.05 g) of multiwalled carbon nanotubes were dispersed in 50 ml of a 1% solution of acetic acid under ultrasonic treatment for 60 minutes. Then, during a vigorous stirring, a certain amount of chitosan was added to the resulting dispersion and stirred under heating for 120 minutes until the chitosan is completely dissolved. The resulting homogeneous mixture was poured into special glass flask and frozen in a volume of liquid nitrogen and freeze-dried. While hydrogels were freezing in liquid nitrogen the particles of ice were formed thus forming the porosity of the whole structure of aerogel.

The as-obtained MWCNT/chitosan based aerogels were carbonized in electrical oven for 60 minutes at the temperature of 800 °C in atmosphere of inert gas. The average heating rate is 5 °C/min.

Study of sorption capacity and hydrophobicity of aerogels

The sorption capacity of aerogels have been studied for a number of organic liquids. Samples were immersed into organic liquids for 60 seconds and then removed by shaking the residual amounts of the organic liquid and weighed. The adsorbed mass of organic liquid was calculated by calculation the difference in mass of the sample of the aerogel before and after the immersion.

The hydrophobicity of resulting aerogels was studied by measuring the contact angle between water drop and a surface of aerogel.

Freeze-drying installation

Using freeze-drying the solvent was completely removed from hydrogel thus giving rise to MWCNT/chitosan based aerogel. Freeze-drying is characterized by a certain ratio of pressure and temperature at which the solid phase, in our case - the ice, turns into a gas without passing through a liquid phase. Freeze-drying was carried out at a temperature of -5 °C and a pressure of 30-80 Pa.

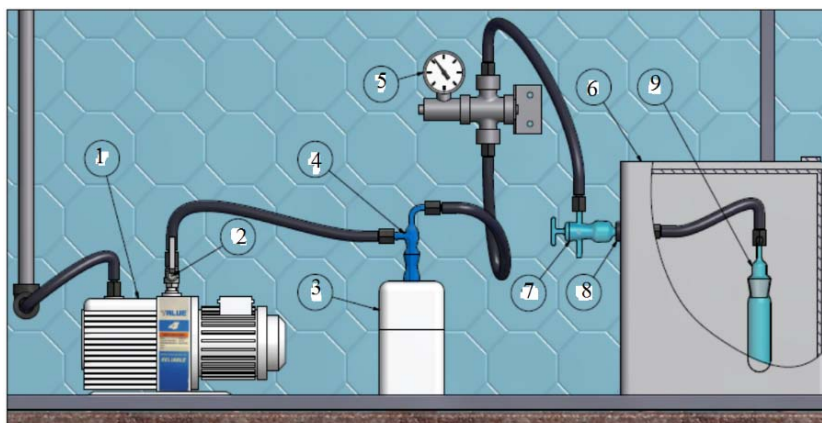


Figure 1 – The scheme of installation for freeze-drying of samples:

1 - the vacuum pump VRD - 4; 2 - ball valve; 3 - a vessel filled with liquid nitrogen; 4 - Glass trap placed in liquid nitrogen to condense water vapor coming from sublimation of ice; 5 - Vacuum gauge; 6 - freezer Exquisit; 7 - the vacuum valve; 8 - a rubber stopper; 9 – flask with frozen hydrogel

Results of research and its discussion

The resulting aerogel based on carbon nanotubes and chitosan is a porous 3D-structure of bright-saturated black color (Fig. 2a). The mechanical properties of aerogel depends on amount of chitosan. Increasing of amount of chitosan improves the mechanical strength of aerogel, but at the same time, the

density also increases what leads to decreasing of its porosity and sorption capacity. It was found that after thermal heating aerogel shrinks in size for 33% (Fig. 2 b, c).

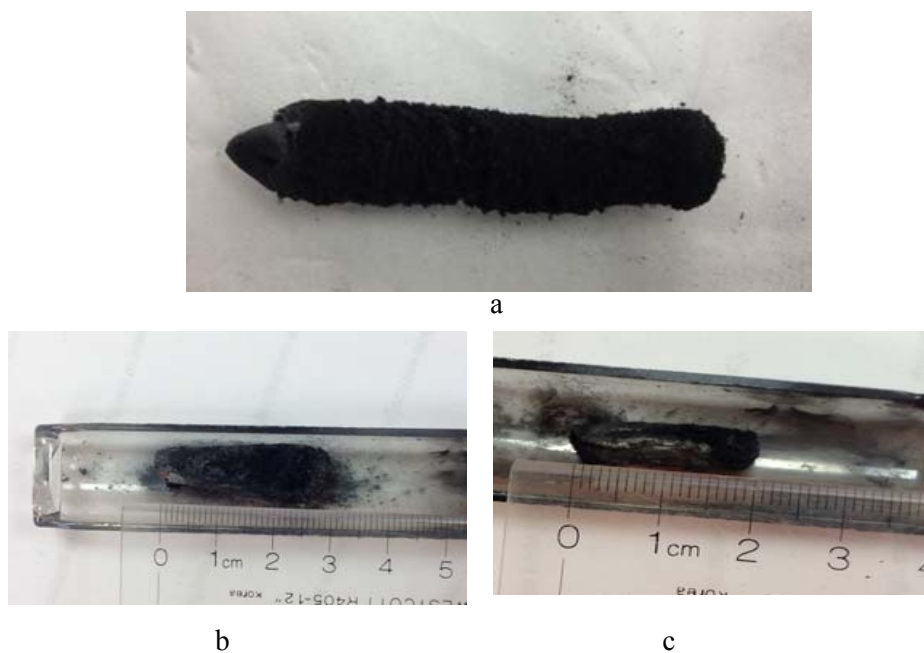


Figure 2 – Image of aerogel based on carbon nanotubes (a); image of aerogel sample before thermal heating in an argon atmosphere at 800 °C (b); image of aerogel sample after a thermal heating in an argon atmosphere at 800 °C (c)

The phenomenon of shrinkage of aerogel was studied. It was found that a pressed tablet of chitosan after annealing to 800 °C in inert atmosphere is carbonized and shrinks in size. The carbonization of chitosan followed by shrinkage in turn leads to shrinkage of aerogel in size (Fig.3)

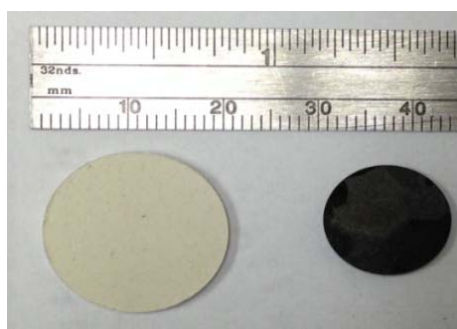


Figure 3 - A pressed tablet chitosan before (left side) thermal treatment at 800 °C and after (right side) of thermal treatment

Table 1. Physical properties of MWCNT/chitosan based aerogels with various chitosan content

Type of aerogel (MWCNT to chitosan ratio)	Relative density of , mg/cm ³	Shrinkage, %
1:2	7,32	33,3
1:10	20,31	30,6
1:20	29,96	27,2

For better sorption of organic liquids, aerogels has to be porous with a low density. As was said above, the increasing of chitosan content increases the density and at the same time that is also adversely affects the sorption capacity of the sample. However, on another hand, the less chitosan we use the mechanically weaker is the obtained sample. In that case, it was important to optimize the amount of chitosan to perform better mechanical strength and sorption capacity. The data of Table 1 shows that with

increasing of amount of chitosan the relative density of resulting aerogels also significantly increases, but the shrinkage of the aerogel structure decreases. According to obtained results, the following investigation of properties was performed using aerogel with MWCNT to chitosan ratio 1:2 because of its low density and higher sorption activity.

For further investigation of the hydrophobicity and the ability of these aerogels to sorb organic liquids their surface morphology was studied by scanning electron microscopy (Fig.4). From scanning electron microscope images can be seen that the surface of the aerogel is presented by a system of macropores, ranging in size from a few tens to hundreds of micrometers (Fig. 4a). Multiwalled carbon nanotubes that have an average outer diameter of 20-30 nm, are localized on the surface of carbonized chitosan skeleton, thereby forming microdefects (Fig. 4 b). This phenomenon may explain the superhydrophobicity of obtained aerogels.

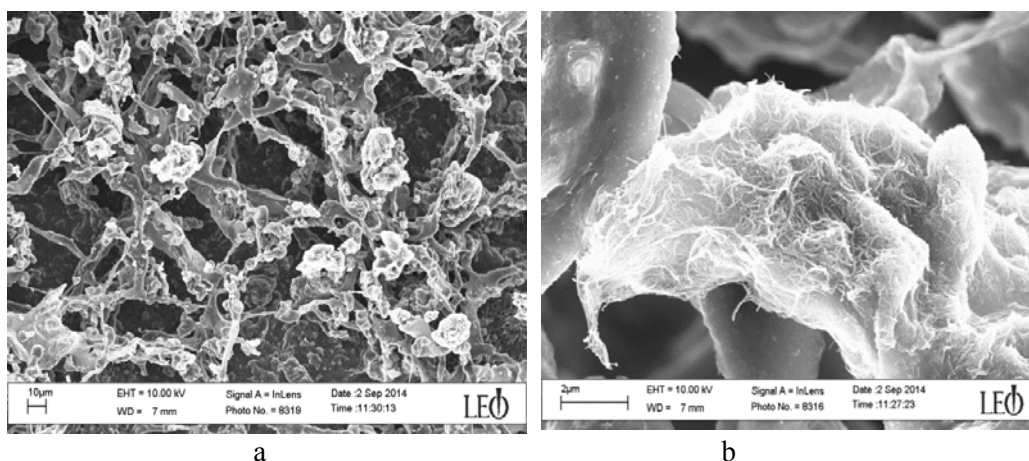


Figure 4 - SEM images of surface of MWCNT/chitosan based aerogels

The presence of MWCNTs on the surface of aerogel's skeleton that is formed by carbonized chitosan particularly forms the hydrophobicity of the surface of the whole aerogel. It was found that the synthesized aerogels exhibit a strong pronounced superhydrophobicity with a contact angle between water drop and a surface of aerogel over 140° (Fig. 5)

It is known that due to its low density and ultra-porosity the aerogels based on carbon nanomaterials exhibit high sorption capacity to organic liquids, oil and petroleum products. Given the fact that their surface is superhydrophobic, i.e. they have the ability to repel the water while adsorbing organic liquid, there appears a promising possibility of its application as a sorbent for collection of oil and petroleum products from the surface of the water. This potential application is also improved by the possibility of its recovery and re-use by a simple squeezing or heating that is followed by evaporation of all amount of adsorbed organic liquid from the structure of the aerogel.

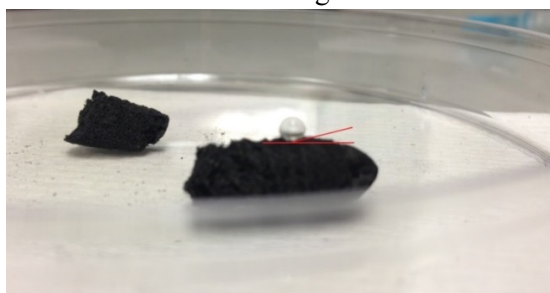


Figure 5 - The image of a water drop on the surface of synthesized MWCNT/chitosan based aerogels with indicated contact angle

Table 2 shows that the samples of MWCNT/chitosan based aerogel exhibits high sorption capacity to organic liquids of different densities. The highest sorption capacity for organic liquids has the aerogel which is characterized by the lowest content of chitosan as well as its density is much lower comparing to

others samples. It has been established that 1 g of that aerogel is capable to adsorb up to 87 grams of diesel.

Table 2 - Quantitative values of sorption of organic liquids by MWCNT/chitosan based aerogels

Type of aerogel, 1g (MWCNT : chitosan ration)	Mass of absorbed n-hexane, g	Mass of absorbed n-octane, g	Mass of absorbed gasoline, g	Mass of absorbed diesel, g	Mass of absorbed pump oil, g
1:2	29,3	58,7	41,3	87,2	82,1
1:10	27,1	30,4	31,3	52,3	51,1
1:20	18,7	19,5	23,3	33,1	28,9

The established high sorption capacity of obtained aerogels to organic liquids, primarily defined by their low density and a well-developed porous surface.

Conclusion

Aerogels based on MWCNTs and chitosan, which acts as a binder, were prepared by creation of MWCNT/chitosan dispersion via ultrasonic treatment, followed by freeze-drying and carbonization at 800°C for 60 minutes under an inert atmosphere of argon. Due to its unique porous structure, these aerogels are characterized by ultraporosity, superhydrophobicity and high adsorption capacity to organic liquids. The investigated properties of MWCNT/chitosan based aerogels provide the opportunity to talk about the prospect of their use as a water-repellent, regenerable sorbent for oil, petroleum products and other organic liquids.

Acknowledgement

This research was financially supported by grant №5555/GF4 funded by Committee of Science of Ministry of Education and Science of Republic of Kazakhstan.

REFERENCES

- [1] Hanzawa Y., Kaneko K., Pekala R., Dresselhaus M. *Langmuir*, **1996**, 12, 6167-6169 (in Eng.).
- [2] Stoller M.D., Park S., Zhu Y.W. *Nano Lett.*, **2008**, 8, 3498-3502 (in Eng.).
- [3] Mansurov Z., Sultanov F., Pei S.-S., Chang S.-Ch., Xing S., Robles-Hernandez F., Chi Yu-W., Huang K.-P.. *Proceedings Conference of Carbon*, Germany, Dresden, **2015**, P.232 (in Eng.).
- [4] Sultanov F.R., Urazgaliyeva A.A., Bakbolat B., Azizov Z., Baitimbetova B.A., Mansurov Z.A., Pei S.S. The reduction of graphene oxide into 3D porous structures // *Proceedings of International Symposium on Combustion and Plasma chemistry*, Almaty, Kazakhstan, 16-18 December, 2015, -P. 459-462 (in Russ.).
- [5] Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2219-2223 (in Eng.).
- [6] Kim K.H., Vural M., Islam M.F. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2865-2869 (in Eng.).
- [7] Sultanov F.R., Beisenov R. Ye., Mansurov Z.A., Pei S.S. Study of hydrophobic and sorption properties of aerogels based on carbon nanotubes // *Materials of VIII of International Symposium "Physics and chemistry of carbon materials/nanoengineering"*. 17-19 September, 2014, Almaty, Kazakhstan, – P.94-98 (in Russ.).
- [8] Qi H., Liu J., Pionteck J., Pritschke P., Mддер E.. *Sensors and Actuators B:Chemical*. **2015**, 213, 20-26 (in Eng.).
- [9] Sultanov F.R., Pei S. S., Auvelkhanzyzy M., Smagulova G., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. **2014**, 16, 265-269 (in Eng.).
- [10] Chen Z.P., Ren W.C., Gao L.B., Liu B.L., Pei S.F., Cheng H.M. *Nat. Mater.* **2011**, 10, 424 (in Eng.).
- [11] Zhao W., Li Y., Wang S., He X., Shang Yu., Peng Q., Wang Ch., Du Sh., Gui X., Yang Y., Yuan Q., Shi E., Wu Sh., Xu W., Cao A. *Carbon*. **2014**, 76, 19-26 (in Eng.).
- [12] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. *Science*. **2004**, 306, 666-669 (in Eng.).
- [13] Lee C., Wei X., Kysar J.W. *Science*. **2008**, 321, 385-388 (in Eng.).
- [14] He H.K., Gao C. *Sci China Chem*. **2011**, 54, 397-404 (in Eng.).
- [15] Liu G.L., Yu C.L., Chen C.C. *Sci China Chem*. **2011**, 54, 1622-1626 (in Eng.).
- [16] Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2219-2223 (in Eng.).
- [17] Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2014**, 1, 214-220 (in Eng.).
- [18] Gao X.F., Jiang L. *Nature*. **2004**, 432, 36 (in Eng.).
- [19] Dong X.C., Chen J., Ma Y.W., Wang J., Chan-Park M.B., Liu X.M., Wang L.H., Huang W., Chen P. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10660-10662 (in Eng.).
- [20] Ci L.J., Manikoth S.M., Li X.S., Vajtai R., Ajayan P.M. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3300-3303 (in Eng.).

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Hanzawa Y., Kaneko K., Pekala R., Dresselhaus M. Activated carbon aerogels // *Langmuir*. 1996. T.12. –С.6167-6169.
- [2] Stoller M.D., Park S., Zhu Y.W. Graphene-based ultracapacitors // *Nano Lett.* - 2008. - T.8. – С.3498-3502.

[3] Z.A. Mansurov, Fail Sultanov, Shin-Shem Pei, Su-Chi Chang, Sirui Xing, Francisco Robles-Hernandez, Yu-Wen Chi, Kun-Ping Huang. Microwave Plasma Enhanced CVD graphene-based aerogels: synthesis and study // Материалы зарубежной конференции Carbon 2015, - 2015. - Германия, г. Дрезден, - С.232

[4] Ф.Р. Султанов, А.А. Уразгалиева, Б. Бакболат, З. Азизов, Байтимбетова Б.А., З.А. Мансуров, Shin-Shem Pei. Восстановление оксида графена в трехмерные пористые структуры // Материалы VIII Международного симпозиума «Горения и плазмохимия» и Международная научно-техническая конференция «Энергоэффективность 2015», 16-18 сентября 2015 г., - Алматы, - С. 459 – 462

[5] Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels // Adv. Mater. – 2013. – Т.25. – С.2219-2223.

[6] Kim K.H., Vural M., Islam M.F. Single wall carbon nanotube aerogel-based elastic conductors // Adv. Mater. – 2011. – Т. 23. – С. 2865-2869.

[7] Султанов Ф.Р., Бейсенов Р.Е., Мансуров З.А., Pei S.S. Исследование гидрофобных и сорбционных свойств аэрогелей на основе углеродных нанотрубок // Материалы VIII Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов/нанотехнология». – 2014. – 17-19 сентября. – Алматы. – С.94-98

[8] Haisong Qi, Jianwen Liu, Jьrgen Pionteck, Petra Putschke, Edith Mдder. Carbon nanotube-cellulose composite aerogels for vapour sensing // Sensors and Actuators B:Chemical. –V. 213, - 2015,-P. 20-26.

[9] Sultanov F.R., Pei S S., Auyelkhanzy M., Smagulova G., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A. Aerogels Based on Graphene Oxide with Addition of Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties // Eurasian Chemicо-Technological Journal. – 2014. – Т.16. – С. 265-2679

[10] Chen Z.P., Ren W.C., Gao L.B., Liu B.L., Pei S.F., Cheng H.M. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition // Nat. Mater. – 2011. – Т. 10. – С. 424.

[11] Zhao W., Li Y., Wang S., He X., Shang Yu., Peng Q., Wang Ch., Du Sh., Gui X., Yang Y., Yuan Q., Shi E., Wu Sh., Xu W., Cao A. Elastic improvement of carbon nanotube sponges by depositing amorphous carbon coating // Carbon. – 2014. – Т. 76. – С.19-26.

[12] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. – 2004. – Т.306. – С.666-669.

[13] Lee C., Wei X., Kysar J.W. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science. – 2008. – Т.321. – С.385-388.

[14] He H.K., Gao C. Graphene nanosheets decorated with Pd, Pt, Au, and Ag nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalysis applications // Sci China Chem. – 2011. – Т.54. – С.397-404.

[15] Liu G.L., Yu C.L., Chen C.C. A new type of covalent-functional graphene donor-acceptor hybrid and its improved photoelectrochemical performance // Sci China Chem. – 2011. – Т. 54. – С. 1622-1626.

[16] Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels // Adv. Mater. – 2013. – Т.25. – С.2219-2223.

[17] Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Compressible Carbon Nanotube–Graphene Hybrid Aerogels with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Oil Sorption // Environ. Sci. Technol. Lett. – 2014. – Т. 1. – С. 214-220.

[18] Gao X.F., Jiang L. Water-Repellent Legs of Water Striders // Nature. 2004. – Т. 432. – С. 36.

[19] Dong X.C., Chen J., Ma Y.W., Wang J., Chan-Park M.B., Liu X.M., Wang L.H., Huang W., Chen P. Superhydrophobic and Superoleophilic Hybrid Foam of Graphene and Carbon Nanotube for Selective Removal of Oils or Organic Solvents from the Surface of Water // Chem. Commun. – 2012. – Т. 48. – С.10660-10662.

[20] Ci L.J., Manikoth S.M., Li X.S., Vajtai R., Ajayan P.M. Ultrathick Freestanding Aligned Carbon Nanotube Films // Adv. Mater. – 2007. – Т. 19. – С. 3300-3303.

КОПҚАБАТТЫ КАРБОН НАНОТҮТІКШЕ МЕН ХИТОЗАН НЕГІЗІНДЕГІ АЭРОГЕЛЬДЕР

Ф.Р. Султанов^{1,2}, А.А. Уразгалиева^{1,2}, Б. Бакболат^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}, Shin-Shem Pei³

¹Жану Проблемалары Институты, Алматы, Қазақстан

²әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

³Хьюстон университеті, Перспективті Материалдар Орталығы, Хьюстон, АҚШ

Түйін сөздер: аэрогель, карбондау, сорбция, хитозан, сублимация.

Аннотация. Берілген мақала көміртекті наноматериалдар негізіндегі аэрогельдердің синтезі мен зерттелуіне арналған. Графен және басқа көміртекті наноматериалдар негізіндегі аэрогельдер - сұйық фазасы толығымен газ тәріздімен алмастырылған ультражеңіл жүйелер тобы. Көміртекті нанотүтікшелердің хитозанмен гомогенизациясы ультрадыбыстық өңделумен жүргізілді, кейін гель құрылымындағы судан арылу үшін сублимациялық кептіру қолданылды. Мұз сублимациясы -15⁰С температура мен 40-50 Па қысымда жүргізілді. Сублимацияның орташа уақыты 20 сағатқа созылады. Сублимациядан кейін алынған аэрогельдер 800⁰С температурада инертті газ атмосферасында карбонизацияланды. Сканерлеуші электронды микроскопия көмегімен алынған аэрогельдер бетінің морфологиясы зерттелді. Алынған аэрогельдердің әр түрлі тығыздықты органикалық сұйықтарға қатысты гидрофобтылығы және сорбциялық сыйымдылығы зерттелді.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 27 – 33

LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF MIXTURES ISOPHTHALO-, TEREPHTHALONITRILES ON PROMOTED CATALYSTS^{1,2}T.S. Abildin, ²K.A. Zhubanov, ^{1,2}E.A. Aubakirov,
^{1,2}G.K. Vasilina, ^{1,2}K.E. Burkhanbekov¹Al-Farabi Kazakh National University²Research Institute of New Chemical Technologies and Materials
Almaty, Kazakhstan, E-mail: abildin54@mail.ru

Key words: isophthalo-, terephthalonitriles, m-, p-xylylenediamines, dinitrile, diamine, catalyst, hydrogenation, synthesis, monomer, polymer.

Abstract. There were conducted hydrogenation reactions of isophthalo-, terephthalonitriles with promoted catalysts based on Ni-Raney alloys Ni : Al = 1 : 1 in an alcoholic medium under a hydrogen pressure in the presence of ammonia.

It is established, that the activity of the catalyst Ni-Nb_{ск} was 2-3 times higher than Ni-Ti_{ск} and Ni-Mg_{ск} and 4-5 times higher than the activity of Ni-Raney (Ni_{ск}).

It is shown that in aliphatic alcohols (C₁-C₄) in a ratio of nitrile : ammonia = 1: 3 (g/g), P (H₂) = 4.0 MPa and T = 80 °C output of m-, p-xylylenediamine is on Ni-Nb_{ск} catalyst 95-97 % . With increasing molecular weight of the alcohol the hydrogenation rate of isophthalo-, terephthalonitriles in a solvent decrease.

УДК 541.128:547.239:661.18:661.717.3

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СМЕСЕЙ ИЗОФТАЛО-, ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛОВ НА ПРОМОТИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ^{1,2}Т.С. Абильдин, ²К.А. Жубанов, ^{1,2}Е.А.Аубакиров,
^{1,2}Г.К.Василина, ^{1,2}К.Е. Бурханбеков¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби²НИИ новых химических технологий и материалов Алматы, Казахстан

Ключевые слова: изофтало-, терефталонитрилы, m-, p-ксилилендиамины, динитрилы, диамины, катализатор, гидрирование, синтез, мономеры, полимеры.

Аннотация. Проведены исследования реакции гидрирования изофтало-, терефталонитрилов на промотированных катализаторах на основе Ni-Ренея из сплава Ni:Al = 1:1 (Ni-Ti_{ск}, Ni-Nb_{ск}) в спиртовой среде под давлением водорода в присутствии аммиака.

Установлено, что активность Ni-Nb_{ск} катализатора в 2-3 раза выше, чем Ni-Ti_{ск} и в 4-5 раза выше активности Ni_{ск}.

Показано, что в алифатических спиртах (C₁-C₄) при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г), 4,0 МПаH₂ и 80 °C выход m-, p-ксилилендиаминов составляет на Ni-Nb_{ск} катализаторе 95- 97 %. По мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования изофтало-, терефталонитрилов в растворителе уменьшается.

Введение. В настоящее время внимание исследователей все больше привлекают вопросы использования жирноароматических диаминов для синтеза термостойких полимеров, так как введение ароматических колец в цепь полимеров резко повышает жесткость макромолекулы, температуры размягчения и плавления [1]. Основным исходным продуктом для термостойких полимеров будут служить м-, п-ксилилендиамины, синтезированные путем каталитического гидрирования изофтало-, терефталонитрилов, получаемые окислительным аммонолизом м-, п-ксилолов [1, 2]. Поэтому вопрос синтеза м-, п-ксилилендиаминов представляет особый интерес для исследования.

Наиболее рациональный способ получения м-, п-ксилилендиаминов является каталитическое гидрирование изофтало-, терефталонитрилов, полученных окислительным аммонолизом нефтяных м-, п-ксилолов.

Цель работы заключается в разработке эффективного способа получения м-, п-ксилилендиаминов, мономеров для термостойких полимеров путем гидрирования изофтало-, терефталонитрилов.

До сегодняшнего дня кинетика и механизм гидрирования изофтало-, терефталонитрилов в м-, п-ксилилендиамины малоизучены.

Поэтому вопрос синтеза м-, п-ксилилендиаминов представляет особый интерес для исследования.

Ранее исследования, посвященные непосредственному гидрированию изофтало-, терефталонитрилов, проводились в статических условиях и расход водорода контролировался по падению давления водорода в системе. К этим исследованиям относятся работы академика А.А. Баландина, Л.Х. Фрейндлина, Т.А. Сладковой и др. [3, 4] и академика Д.В. Сокольского, Ф.Б. Бижанова [5]. К недостаткам этих работ можно отнести малая изученность кинетики гидрирования нитрильной группы, жесткие условия проведения процесса и недостаточно высокий выход целевого продукта ($P_{H_2} = 10,0-20,0$ МПаН₂, $T = 120-150^{\circ}\text{C}$, выход м-, п-ксилилендиаминов 80-90 %).

В работе [6] описан каталитический способ получения м-ксилилендиамина из изофталонитрила на Ni / кизельгур при $80-100^{\circ}\text{C}$, 8,0 МПаН₂ в присутствии органического растворителя и аммиака (мольное соотношение изофталонитрил: диоксан:аммиак = 1:3:2). Выход м-ксилилендиамина 80-85 %).

В авторском свидетельстве [7] описан каталитический способ получения м-, п-ксилилендиаминов из изофтало-, терефталонитрилов на Pt-Ni / Al₂O₃ или Pd-Ni / Al₂O₃ при $120-130^{\circ}\text{C}$, 22,0 МПаН₂ в присутствии органического растворителя (ксилол, толуол, пропанол) и аммиака (мольное соотношение изофталонитрил: аммиак = 1:50-100). Выход м-, п-ксилилендиаминов 90-95 %. К недостаткам этого способа можно отнести жесткие условия проведения процесса на благородных металлах в присутствии большого количества аммиака.

В промышленности м-ксилилендиамин получают электрохимическим восстановлением изофталонитрила, каталитическое гидрирование его на Ni-Ренея, Pt или Pd / Al₂O₃ ($60-100^{\circ}\text{C}$, 10,0-13,0 МПаН₂) в органических растворителях приводит к цианбензиламину.

Экспериментальная часть

С целью интенсификации процесса каталитического синтеза м-, п-ксилилендиаминов из изофтало-, терефталонитрилов были проведены исследования в присутствии различных сплавных катализаторов на основе Ni-Ренея. Каталитическое гидрирование изофтало-, терефталонитрилов проводилось в жидкой фазе в изобарно-изотермическом режиме на кинетической установке высокого давления (КУВД), позволяющей контролировать расход водорода в единицу времени [8]. Реактор представляет собой каталитическую "утку" из нержавеющей стали. Объем реакционного сосуда - 0,15 л, число односторонних качаний 600-700 в мин. Растворитель – спирт + NH₃.

Гидрирование осуществляют до прекращения поглощения водорода из газовой фазы. Для анализа продуктов гидрирования были применены потенциометрическое титрование, ИКС, Фурье-спектроскопия и элементный анализ. Аппаратура и методика эксперимента описана нами ранее [9], катализаторы готовились по известной методике [5].

Обсуждение результатов

При исследовании каталитического гидрирования терефтало-, изофталонитрилов мы целенаправленно пытались подобрать такие условия проведения процесса – катализатор, растворитель, температура, давление водорода и соотношение аммиак:динитрил, которые могли бы обеспечить высокий выход и качество целевого продукта при сокращении продолжительности эксперимента.

Сравнительные результаты гидрирования терефтало-, изофталонитрилов на Ni-Ренея из сплава Ni:Al = 50:50 и модифицированных с добавками Ti, Nb катализаторах в спирте при давлении 4,0 МПаН₂ и 80 °С показывают, что характерной особенностью кинетики гидрирования терефтало-, изофталонитрилов является постоянное снижение скорости реакции в течение всего опыта [1, 10].

На Ni-Ренея (Ni_{ск}) наблюдается достаточно резкое уменьшение скорости гидрирования, и к моменту полугидрирования (после поглощения 2,0 моля (50%) необходимого водорода) она становится нулевой, т.е. реакция затухает, видимо, в результате образования побочных продуктов.

На катализаторах Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} скорость гидрирования изофтало-, терефталонитрилов к моменту полугидрирования становится на порядок ниже первоначальной; опыт заканчивается поглощением рассчитанного количества водорода. По активности катализатор Ni-Nb_{ск} оказался в 5 раз активнее Ni_{ск}, а Ni-Ti_{ск} – почти в 2-3 раза (Таблица 1). Из данных табл. 1 видно, что катализаторы Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} являются более активными и селективными по сравнению с Ni-скелетным. Выход целевого продукта на Ni-Ti_{ск} составляет 89-90 %, на катализаторе Ni-Nb_{ск} - 95-97 %.

Таблица 1 - Гидрирование смесей изофтало-, терефталонитрилов (50:50, г/г) на скелетных никелевых катализаторах в метаноле

Катализатор (Состав исходного сплава перед выщелачиванием, масс.%)	Продолжительность процесса, τ, мин	Выход м-, п-ксилилендиаминов, масс.%
Ni _{ск} (Ni:Al=50:50)	100	68-69
Ni-Ti _{ск} (Ni:Ti:Al=47:3:50)	55	89-90
Ni-Nb _{ск} (Ni: Nb:Al=45:5:50)	22	95-97

Условия: $P_{H_2} = 4,0 \text{ МПаН}_2$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение динитрил:аммиак = 1:3 (г/г)

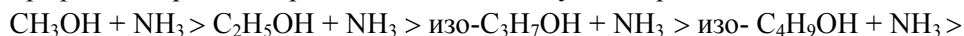
Установлено, что на катализаторах Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} гидрирование изофтало-, терефталонитрилов протекает с уменьшающейся во времени скоростью, поглощается рассчитанное количество водорода. Гидрирование начинается с очень большой скоростью до поглощения двух молей водорода на моль динитрила, после чего скорость поглощения водорода несколько падает, два последующих моля водорода присоединяются медленно.

При гидрировании изофтало-, терефталонитрилов до м-, п-ксилилендиаминов в жидкой фазе под давлением водорода в изобарно-изотермическом режиме исследованные катализаторы по уменьшению активности располагаются в ряд:



Ранее нами показано, что при гидрировании терефталонитрила значительное влияние на данный процесс оказывает природа растворителя, причем лучшие результаты достигаются в случае использования спиртов в присутствии аммиака [1,10]. Мы в своих исследованиях при гидрировании изофтало-, терефталонитрилов до м-, п-ксилилендиаминов на катализаторе Ni-Nb_{ск} в жидкой фазе под давлением водорода в изобарно-изотермическом режиме (4,0 МПаН₂, при 80 °С) использовали в качестве растворителей метанол, этанол, изопропанол, предварительно насыщенного аммиаком при охлаждении (нитрил : аммиак = 1:1 и 1:3, отношение в г).

Впервые показано, что исследованные растворители по уменьшению скорости гидрирования изофтало-, терефталонитрилов на располагаются в следующий ряд:



По выходу м-,п-ксилилендиаминов последовательность расположения растворителей сохраняется. Форма кинетических кривых не меняется. Благоприятное соотношение реагирующих компонентов на поверхности катализатора в спирте в наших опытах наблюдается при соотношении нитрил: аммиак = 1:3. В спирте при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) выход м-,п-ксилилендиаминов составляет на Ni_{ск} 68-69 %, Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} катализаторах 89-90 и 95- 97 %, соответственно (Таблица 1).

Из этой последовательности следует, что по мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования изофталонитрила в растворителе уменьшается.

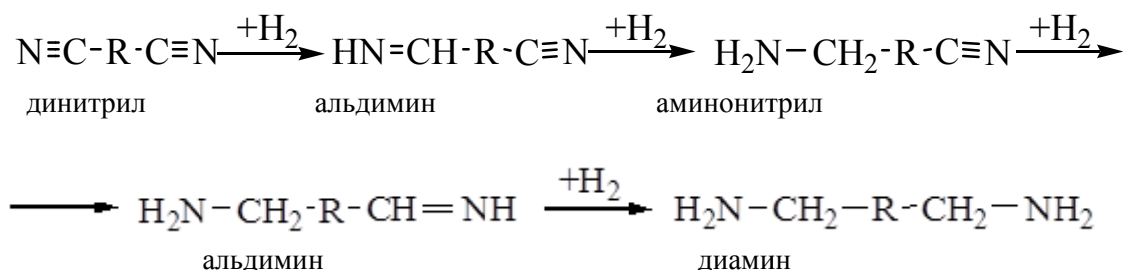
Увеличение скорости гидрирования и высокий выход м-, п-ксилилендиаминов (95-97 %) в спиртово-аммиачных растворах говорит в пользу альдиминового механизма [1, 3, 5, 9-14].

Для подтверждения полноту протекания реакции гидрирования гидрировании изофтало-, терефталонитрилов до м-, п-ксилилендиаминов, нами исследованы ИК-спектры конечного продукта каталитического восстановления изофтало-, терефталонитрилов на промотированном скелетном катализаторе Ni-Nb_{ск}.

В конечном продукте (после поглощения 4,0 моля необходимого водорода) в ИК- спектре полностью исчезают полосы поглощения, соответствующие C≡N группе (валент. колеб. 2240-2230 см⁻¹), а в области 3400-3290 см⁻¹ проявляются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний NH₂ – группы [9, 10, 15].

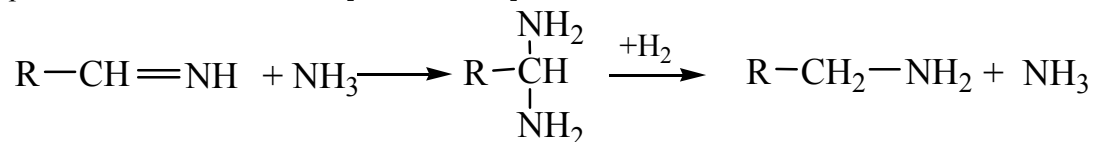
ИК-Фурье и Раман спектры исходных веществ и продуктов реакции были записаны на ИК-Фурье спектрометре IFS-66, с Раман приставкой FRA-106.

Образование аминонитрила при каталитическом гидрировании ароматических динитрилов свидетельствует о последовательном восстановлении нитрильных групп [1, 5, 10, 12]. Первым промежуточным соединением, образующимся на поверхности катализатора при гидрировании нитрилов и динитрилов является альдимин [1, 3, 5, 9-14]:



Классическим способом получения первичных моно- и диаминов остается способ гидрогенизации нитрилов и динитрилов в присутствии аммиака [1, 3-7, 9-12]. Аммиак препятствует реакционно-способному альдимину реагировать с первичным амином, при взаимодействии которых образуются шиффово основание и при дальнейшем взаимодействии с

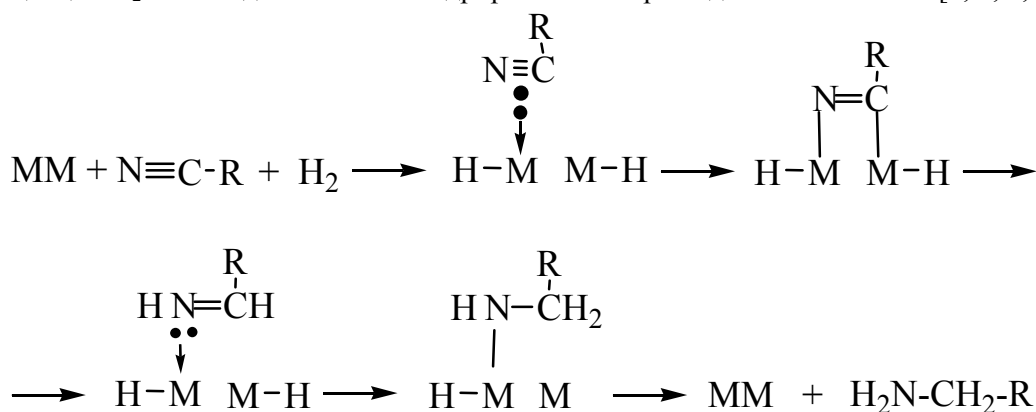
водородом переходит во вторичный амин. Возможно также взаимодействие вторичного амина с альдимином [5, 9-13]. Реакционно-активный альдимин, взаимодействуя с аммиаком, образует неустойчивое соединение, которое легко переходит в первичный амин, взаимодействуя с водородом и отщепляя аммиак [1, 5, 9,10, 12]:



Для направления реакции в сторону образования первичных моно- и диаминов необходимо увеличить концентрацию водорода на поверхности катализатора, например, используя повышенное давление водорода и укрепить адсорбционную связь водорода с поверхностью путем промотирования скелетного никеля или подбором растворителя, в частности, введением его в состав аммиака или добавок основного характера [1, 3-7, 9-12, 16, 17].

Увеличение активности скелетных Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} катализаторов многие авторы связывают с изменением соотношения алюминидов NiAl₃ и Ni₂Al₃ в сплаве в сторону увеличения фазы NiAl₃, что приводит к изменению параметров решетки Ni. Наблюдаемая деформация решетки никеля служит дополнительным указанием в объяснении более высокой активности катализатора. Активность и селективность исследуемых катализаторов при каталитическом синтезе первичных аминов, можно связать с высокой степенью обогащения катализатора прочно связанным адсорбированным водородом, количество которого в 2-3 раза больше по сравнению с Ni_{ск}, а также наличие окислов d-металлов, окисные прослойки в скелетных катализаторах приводят к повышению доли микропор, увеличению удельной поверхности катализатора, оказывают влияние на адсорбционные свойства, селективность, избирательность и стабильность. Введение в Ni-Al-сплав легко выщелачивающихся и окисляющихся добавок (до 10 вес. %) приводит к росту фактора эффективности [1, 10, 16, 17].

Таким образом, каталитический процесс гидрирования нитрилов, состоит из реакций диссоциации H₂ и последовательного гидрирования нитрила до имина и амина [1, 3, 5, 9-14, 18-20]:



Заключение. Жидкофазное гидрирование изофтало-, терефталонитрилов на промотированных катализаторах на основе Ni-Ренея из сплава Ni:Al = 1:1 (Ni-Ti_{ск}, Ni-Nb_{ск}) в спиртовой среде под давлением водорода в присутствии аммиака протекает с уменьшающейся во времени скоростью. Гидрирование начинается с очень большой скоростью до поглощения двух молей водорода на моль динитрила, после чего скорость поглощения водорода несколько падает, два последующих моля водорода присоединяются медленно.

Установлено, что активность Ni-Nb_{ск} катализатора в 2-3 раза выше, чем Ni-Ti_{ск} и в 4-5 раза выше активности Ni-Ренея (Ni_{ск}).

Показано, что в изученных условиях проведения эксперимента (4,0 МПаН₂ и 80 °С) по мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования изофтало-, терефталонитрилов изофталонитрила в растворителе уменьшается. Форма кинетических кривых не меняется. В алифатических спиртах (С₁-С₄) при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) выход м-ксилилендиамин составляет на Ni-Nb_{ср} катализаторе 95- 97 %.

Общая линейная технологическая схема получения полимеров может быть представлена следующим образом: сырье - нефть → ароматические соединения нефти → п-, м-ксилолы → терефтало-, изофталонитрилы → п-, м-ксилилендиамины → полимеры.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Жубанов К.А., Абильдин Т.С., Бижанова Н.Б., Жубанов Б.А., Кравцова В.Д. п-Ксилилендиамин и новые полиимиды на его основе // Журн. приклад. химии. - 2003. - Т.76, вып. 8. - С. 1341-1345.
- [2] Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. - М.:Химия, 1978. - 200 с.
- [3] Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Сладкова Т.А. Получение п-ксилилендиамин каталитическим восстановлением динитрила терефталевой кислоты // Докл. АН СССР. - 1957. - Т. 112, № 5. - С.880-881.
- [4] А.С. № 183764 СССР, Кл.12q. 3. МПК С07с. Способ получения м- и п- ксилилендиаминов /Якушкин М.И., Хитров А.П., Гальперин Л.Б., Левин С.З., Динер И.С., Тукай О.П. - Оpubл. 09.07.1966; №14.
- [5] Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе: дис. ... канд. хим. наук. - Алма-Ата, 1962. - 155 с.
- [6] А.С. № 891638 СССР, М.Кл³ С07 С87/50. Способ получения ксилилендиаминов /Алиев В.С., Сулейманов Г.Н., Новрузова А.Ш., Абдуллаев А.Я.Г., Ниязова С.Г., Мехтиева Н.А., Алиев Р.Г., Нагиев Н.Г. - Оpubл. 23.12.1981; №47.
- [7] А.С. № 427925 СССР, М.Кл. С 07с 87/48. Способ получения ксилилендиамин и цианбензиламин /Ханс Балтц, Курт Бекер, Берид Липперт, Херман Оберендер, Дитер Тимм - Оpubл. 15.05.1974; №18.
- [8] Чеголя А.С. Исследование в области гидрирования органических соединений на рутения.: автореф. ... докт. хим. наук:02.00.03 - М:МГУ, 1968. - 43 с.
- [9] Абильдин Т.С., Жубанов К.А., Бижан Н.Б. Механизм гидрирования β-децилоксипропионитрила // Журн. физичес. химии. - 2004. - Т. 78, № 10. - С. 1758-1763.
- [10] Абильдин Т.С. Каталитическое восстановление динитрила терефталевой кислоты // Промышленность Казахстана. - 2006. - №3(36). - С. 68-70.
- [11] Клюев М.В., Савватеев О.П., Ерыкалов Ю.Г. Катализаторы гидрогенизации нитрилов // Вопросы кинетики и катализа: межвуз. сб. науч. тр./ Хим. техн. ин-т. - Иваново, 1983. - С. 67-72.
- [12] Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. Каталитическое восстановление динитрилов // Успехи химии. - 1964. - Т. 33, № 6. - С. 664-686.
- [13] Павленко Н.В., Трипольский А.М., Прохоренко. Е.В. Голодец Г.И. Механизм и кинетика селективного гидрирования ацетонитрила на некоторых переходных металлах // Кинетика и катализ. - 1987. - Т.28, Вып.6. - С. 1382-1388.
- [14] Hochard F., Jobic H., Massardier J., Renouprez. A. G. Gas phase hydrogenation of acetonitrile on Reney nicel catalysis reactive hydrogen // J. of Molecular Catalysis A: Chemical 95. - 1995. - P. 165-172.
- [15] Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. - М.: Мир. -1977. - 590 с.
- [16] Швеи И.С. Исследование промотированных скелетных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования: автореф. дисс. ...канд. хим. наук. - Алма-Ата, 1973. - 27 с.
- [17] Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Голубкова Г.В., Козлова Л.В. Активность скелетных катализаторов из Ni-Al-Ti-сплавов, полученных пирометаллургическим и механохимическим сплавлением, в процессах гидрирования // Кинетика и катализ. - 1995. - Т.36, №1. - С.117-120.
- [18] Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. - М.: Химия, 1972. - 345 с.
- [19] Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. - Алма-Ата: Наука, 1979. - 360 с.
- [20] Дорфман Я.А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. - Алма-Ата: Наука, 1984. - 352 с.

REFERENCES

- [1] Zhubanov K. A., Abildin T. S., Bizhanova N. B., Zhubanov B. A., Kravtsova V. D., p-xylylenediamine and new polyimides based on it // Journal of applied chemistry. - 2003, - V. 76, № 8. - P. 1341-1345.
- [2] Suvorov B. V., Bukeikhanov N. R. Oxidation reactions in organic synthesis. - Moscow: Chemistry, 1978. - 200 p.
- [3] Freidlin L. H., Balandin A.A., Sladkova T. A. Preparation of p- xylylenediamine by catalytic reduction of the dinitrile of terephthalic acid // Report. USSR Academy of Sciences. - 1957. - V.112, № 5. - P. 880-881.
- [4] A. S. № 183764 USSR, Kl.12q. 3MPK CO7s. A method for producing m- and p-xylylenediamine / Iakushkin M.I., Hitrov A.P., Galperin L.B/, Levin S.Z., Diner I.S., Tukai O.P. - Publ. 07/09/1966; № 14.
- [5] Bizhanov F. B. Hydrogenation of phthalonitriles on skeletal cobalt catalyst: dis. ... PhD. - Alma-Ata, 1962. - 155 p.
- [6] A. S. № 891638 USSR, M.Kl³ C07 C87/50. A method for producing xylylenediamine / Aliev V. S., Suleymanov G. N., Novruzova A. Sh., Abdullayev A. G., Niyazova S. G., Mekhtiyeva N. A., Aliev R. G., Nagiyev N. G. - Publ. 12/23/1981; № 47.

- [7] A. S. № 427925 USSR, M.Kl. C07 C87/48. A method for producing xylylenediamine and cyanobenzylamine / Hans Balts, Kurt Becker, Berid Lippert, Herman Oberender, Dieter Timm – Publ. 05/15/1974; № 18.
- [8] Chegolya A. S. Research on the hydrogenation of organic compounds of ruthenium. Autoref. ... Doctor of chemical sciences: 02.00.03 – Moscow: Moscow State University, 1968, – 43 p.
- [9] Abildin T. S., Zhubanov K. A., Bizhan N. B. The mechanism of the hydrogenation of β -decyloxy propionitrile // Journal of physical chemistry. – 2004. – V. 78, № 10. – P. 1758-1763.
- [10] Abildina T. S. The catalytic reduction of the dinitrile of terephthalic acid // Industry of Kazakhstan. – 2006. – № 3 (36). – P. 68-70.
- [11] Klyuev M. V. Savvateev O. P., Erykalov Y. G. Nitrile hydrogenation catalysts // Questions of Kinetics and Catalysis: Interuniversity collection of scientific papers / Chem. tehn. Institute – Ivanovo, 1983. – P. 67-72.
- [12] Freidlin L. H., Sladkova T. A. The catalytic reduction of nitriles // Russian Chemical. – 1964. – V. 33, № 6. – P. 664-686.
- [13] Pavlenko N.V., Tripolski A.M., Prokhorenko E.V., Golodets G.I. The mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of acetonitrile in some transition metals // Kinetics and Catalysis. - 1987. – V.28, ad.6. - P. 1382-1388.
- [14] Hochard F., Jobic H., Massardier J., Renouprez. A. G. Gas phase hydrogenation of acetonitrile on Reney nicel catalysis reactive hydrogen // J. of Molecular Catalysis A: Chemical 95. - 1995. - P. 165-172.
- [15] Syalversteyn P., Bassler G., Morrill T. Spectrometric identification of organic compounds. – M.: Mir. – 1977. – 590 p.
- [16] Shvets I. S. The research promoted skeletal nickel catalysts in hydrogenation reactions: Aut. diss. ... PhD. – Alma-Ata, 1973. – 27 p.
- [17] Gostikin V.P., Nischenkova L.G., Golubkov G.V. Kozlov L.V. The activity of skeletal catalysts Ni-Al-Ti-alloys obtained by pyrometallurgical and mechanochemical alloying, in hydrogenation processes // Kinetics and Catalysis. - 1995. – V.36, № 1. - P. 117-120.
- [18] Zilberman E.N. Reactions of nitriles Moscow: Chemistry, 1972. – 345 p.
- [19] Sokolsky D.V. Hydrogenation in solutions – Alma-Ata: Nauka, 1979. -360 p.
- [20] Dorfman Ya.A. Catalysis and mechanisms of hydrogenation and Oxydation– Alma-Ata: Nauka, 1984. -352 p.

**ИЗОФТАЛО-, ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛДЕР ҚОСПАСЫН
ПРОМОТОРЛАНҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДА СҮЙІҚФАЗАЛЫҚ ГИДРЛЕУ**

^{1,2}Т.С. Әбілдин, ²Қ.А. Жұбанов, ^{1,2}Е.А. Әубәкіров,
^{1,2}Г.Қ. Василина, ^{1,2}Қ.Е. Бурханбеков

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті;

²Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты
Қазақстан, Алматы қ.

Түйін сөздер: изофтало-, терефталонитрилдер, м-, п-ксилилендиаминдер, динитрил, диамин, катализатор, гидрирование, синтез, мономер, полимер.

Аннотация. Изофтало-, терефталонитрилдерді Ni:Al=1:1 құймасы Ni-Реней негізіндегі түрленген катализаторларында (Ni-Ti_{ск}, Ni-Nb_{ск}) спиртті ортада аммиактың қатысында сутек қысымында гидрлеу реакциянын зерттеуі жүргізілді.

Ni-Nb (5% Nb) катализаторының белсенділігі Ni-Ti_{ск} карағанда 2-3 есе жоғары, ал Ni_{ск} белсенділігінен 4-5 есе жоғары екендігі анықталды.

Алифатты спирттерде (C₁-C₄) нитрил:аммиак =1:3 (г/г) ара қатынасында, 4,0 МПаН₂ және 80⁰С-да м-, п-ксилилендиаминдердің шығымы Ni-Nb_{ск} катализаторында 95- 97 % құрайтындығы көрсетілді. Спирттің молекулалық массасының жоғарылауымен изофтало-, терефталонитрилдердің еріткіште гидрлену жылдамдығы төмендейді.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 34 – 40

UDC 541.13

**INVESTIGATION OF COAGULATION ABILITIES OF IRON,
ALUMINUM AND MIXED IRON-ALUMINUM COAGULANTS
SYNTHESIZED BY POLARIZATION WITH ALTERNATING CURRENT**

A.E.Konurbaev, A.B.Baeshov, A.E.Tashenov., G.A. Mintaeva

JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after DV Sokolsky ", Almaty, Kazakhstan
Tashenov1987@mail.ru

Key words: coagulant, coagulation, iron, aluminum, iron sulfate (II) chloride.

Abstract. In this article it was investigated coagulation abilities of iron, aluminum and mixed iron-aluminum coagulants which were synthesized by polarization with frequency of 50 Hz industrial alternate current. As contaminated water it was used model solution in the laboratory. When add mixed iron-aluminum coagulant to water, the sedimentation rate of dispersed particles in water due to time was identified. The time of fine dispersed sediment in our case was carried out 15 minutes. As well as, the influence of coagulant concentration for increases the transparency of contained water was studied. The effect of different ratio of iron-aluminum coagulant were searched, the high transparency of obtained water were shown at 3:7 and 5:5 ratio of iron and aluminum salt. According to the results it was identified the efficient use of mixed iron-aluminum coagulants in the field of water treatment plants which synthesized by polarized altering current.

ӘОЖ 541.13

**АЙНЫМАЛЫ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ
СИНТЕЗДЕЛГЕН ТЕМІР, АЛЮМИНИЙ ЖӘНЕ ТЕМІР-АЛЮМИНИЙ
АРАЛАС КОАГУЛЯНТТАРЫНЫҢ КОАГУЛЯЦИЯЛЫҚ
ҚАБІЛЕТІН ЗЕРТТЕУ**

А.Е. Қоңырбаев, Ә.Б. Баешов, А.Е. Ташенов., Г.А. Минтаева

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

Түйін сөздер: коагулянт, коагуляция, темір, алюминий, темір (II) сульфаты.

Аннотация. Бұл ғылыми мақалада жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы тоқпен поляризациялау арқылы синтезделген темір, алюминий, және аралас темір-алюминий коагулянттарының коагуляциялық қабілеті зерттелінді. Ластанған су сынамасы ретінде зертхана жағдайында модельді ерітінді дайындалды. Темір-алюминий аралас коагулянты суға қосылған кезде ластанған судағы дисперсті бөлшектердің уақытқа байланысты тұну жылдамдығы анықталды. Майда дисперсті тұнбаның тұну уақыты біздің жағдайымызда 15 минутта жүзеге асатындығы белгілі болды. Сонымен қатар ластанған судың мөлдірлігінің артуына коагулянт концентрациясының әсері зерттелінді, нәтижесінде коагулянт концентрациясының артуымен ластанған судың мөлдірлігі біршама жоғарылайтындығы дәлелденді. Темір-алюминий аралас коагулянттарының әр түрлі қатынастарының әсерлері қарастырылды, темір-алюминий тұздарының 3:7 мен 5:5 қатынастары аралығында алынғанда судың мөлдірлігі жоғары мәнге ие болатындығы байқалды. Зерттеу нәтижелерін саралай отырып айнымалы токпен поляризациялау арқылы синтезделген темір-алюминий аралас коагулянттарын су тазалау станцияларында қолданудың тиімді екендігі анықталды.

Бүгінгі күні Қазақстан Республикасындағы су бассейндерінің ластануы және тұщы су мәселесі, соның ішінде ауыз су сапасының талапқа сай келмеуі басты және өткір экологиялық мәселелердің бірі болып отыр.

Су қоры, шектеулі ішкі континенттік мемлекет болып табылатын біздің республикамыздың аймақтарын сумен қамтамасыз ету мәселесі, ұлт қауіпсіздігінің негізгі компоненттерінің бірі болып саналады. Көлемі 90 км³ қамтитын еліміздің жалпы ашық су айдындары қорының, тек жартысы ғана Қазақстан аумағындағы, ал қалғандары шекаралас жатқан мемлекеттердегі су қорының есебінен толықтырылады. Ғалымдардың болжауынша, сол шекаралас жатқан мемлекеттердің шаруашылығының ары қарай дамуына байланысты, болашақта Қазақстанның су айдындарына құятын шекара аралық ағын сулар қорының көлемі 2 есеге дейін азаюы мүмкін. Нәтижесінде Қазақстандағы таза су қорының тапшылық мәселесі, одан ары өршуі мүмкін. Осы мәселеге байланысты, республикамыздың су қорларын ұтымды пайдалану мен суды тазартудың тиімді әдіс-тәсілдерін жасаудың және оны дамытудың қажеттілігі туындап отыр. Су қорының тапшылық мәселесін шешудің негізгі эффективті жолдарының бірі – табиғи суды және өндіріс орындарынан шыққан ағызынды суларды мүмкіндігінше толық пайдалану және зарарсыздандырып қайта қолдану болып табылады. Халықтың суды ұқыпты пайдаланбауының себебінен, әр түрлі өндіріс ошақтарынан шыққан ластанған суларды қоршаған ортаға бей берекет ағызуының кесірінен, Қазақстанның табиғи және ағызынды суларының басым көпшілігі ауыр металл иондарымен, пестицидтермен, минералды тыңайтқыштармен, кейде радионуклидтермен ластанып келеді. Осы сулардың, аталған зиянды заттармен ластануына байланысты, оларды шаруашылық-тұрмыстық мақсатта қайта қолдануға болмайды. Сондықтан табиғи және ағын суларды, жоғарыда аталған ластағыш заттардан тазартудың экономикалық және технологиялық тиімді әдіс-тәсілдерін жасау бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі болып отыр [1-3].

Қазіргі кезде ағызынды суды тазалаудың әр түрлі әдістері әдебиеттерден белгілі. Тазарту әдістері – физикалық, химиялық, биологиялық және электрохимиялық әдістер болып бөлінеді. Ал қолданылған суларды зиянды ластағыш заттардан – физикалық, химиялық және биологиялық тазарту процестері 90-шы жылдардан бері кеңінен қолданылуда. Физикалық тазарту процестеріне гравитация арқылы бөліп алу, фаза өзгерту жүйелері және әр түрлі сүзу әдістері жатады [4].

Химиялық әдістер кезінде – суды нейтралдау, тұнбаға түсіру және химиялық реагенттер арқылы ластағыш заттарды бөліп алады немесе оларды зиянсыз заттарға айналдырады. Химиялық әдістердің ішінде коагуляциялық әдіс жиі қолданыс тауып келеді. Соның ішінде темір, алюминий сульфаттары мен хлоридтерін және темір-алюминий аралас коагулянттарын қолданудың маңызы зор. [5-8].

Су тазалау кезінде коагулянт ретінде алюминий (III) және темір (III) тұздары кеңінен қолданылатыны белгілі. Темір сульфаты – темір құрылымына негізделген өте тиімді біріншілік коагулянт. Жарамсыз ағынды құбыр суларын тазалауда және таза ауыз су дайындағанда аса тиімді коагулянттар, сол себепті кеңінен қолданылып келеді.

Біздің кейінгі кезде жүргізген зерттеулеріміз, құрамында теріс зарядталған бөлшектер болатын ластанған суларды тазартуда қолданылатын темір және алюминий коагулянттарын электрохимиялық әдіспен алған тиімді екендігін көрсетіп отыр.

Осыған дейінгі ғылыми еңбектерімізде – темір, алюминий, титан т.б. бірнеше металдарды, әр түрлі сулы ерітінділерде өндірістік айнаымалы және стационарлы емес токтармен электрохимиялық еріту арқылы, олардың тұздарын алу, әдіс-тәсілдері жан-жақты зерттелініп көптеген құнды мәліметтер алынған [9- 18].

Осы ұсынып отырған ғылыми жұмысымызда алюминий электродын тұз қышқыл ерітіндісінде темір электродының күкірт қышқылды ортада жиілігі 50 Гц өндірістік айнаымалы токпен поляризациялау арқылы ерітіп алынған алюминий хлориді мен темір сульфаты тұздарының, ластанған ағызынды суларды тазартудағы коагуляциялық қабілеттері зерттелінді және олардың аралас тұздары коагулянттарының коагуляциялық қабілеттеріне талдау жүргізілді.

Зерттеуге алынған ластанған табиғи өзен суы сынамаcы ретінде модельді ерітіндісі дайындалып, оларға құрамына темір, алюминий және темір-алюминий аралас коагулянттарын қосу арқылы, олардың коагуляциялық қабілеті зерттелінді. Судың мөлдірлігін өлшеу арқылы анықталды. Судың мөлдірлік шамасы, белгілі әдістеме бойынша [19] сұйықтық бағанасының сантиметрмен өлшенген биіктігімен анықталады (1-сурет). Коагулянттың коагуляциялық қабілетін

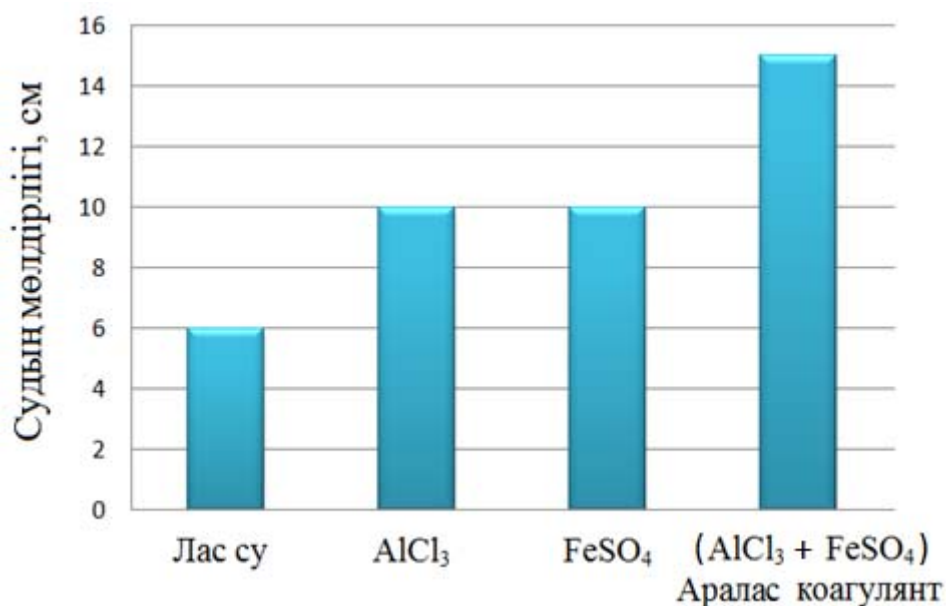
анықтау үшін, биіктігі бойынша сантиметрлер көрсетілген цилиндрге суды құяды, оның түбіне Снеллен шрифты бар баспа қағаз қояды. Содан кейін ыдыстағы суды төменгі тубус арқылы, цилиндр түбіндегі шрифт анық көрінге дейін біртіндеп ағызып отырады. Сол сәтте бағана биіктігі бойынша, оның мөлдірлігін сантиметр түрінде сипатталады. Әдебиеттегі мәліметтер бойынша ауыз су ретінде пайдаланылатын судың мөлдірлігі 30 см-ден кем болмауы тиіс, яғни 30 см-ден жоғары мөлдірлігі бар су сапалы деп саналады. Егер табиғи өзен сулары 10 нан 30 см аралығында мөлдірлікте болса онда оларды – тұрмыста қолдануға рұқсат етіледі. Табиғи сулардың мөлдірлігі азайған сайын, олардың ластану дәрежесі жоғары деген тұжырым жасалады. Судың мөлдірлігін: мөлдір, әлсіз мөлдір, сәл лайлы және күшті лайлы – деген түсініктемелермен немесе терминдермен сипатталады [20].



1-сурет-Судың мөлдірлігін анықтауға арналған Снеллен цилиндри.

Зерттеулерімізде қолданылған модельді су – алдымен 250 мл краннан алынған суға 1,5 гр топырақ салынып мұқият араластырылып одан соң тұндырылды. Судан тұнбаны жеке бөліп алып, қалған су модельді су ретінде қолданылды. Алғашқыда оның өз мөлдірлігі, одан соң коагулянттар қосылғаннан кейін белгілі бір уақыттан соң тұндырылған судың мөлдірлігі анықталып отырды.

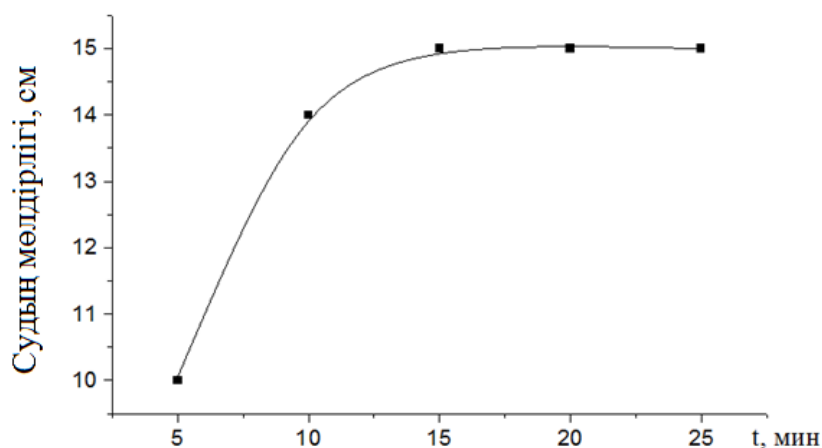
Ластанған судан 4 стаканға 250 мл-ден сынама алынып 15 минут тұндырып, оның мөлдірлігі анықталды. Бұдан кейінгі зерттеулерде $AlCl_3$, $FeSO_4$, және бұл заттардың аралас қоспаларының (2% судағы ерітінділері (кристаллогидратқа есептегенде) алынды.) әр сынамаға 100:1 (мл) қатынаста қосып, араластырып, одан соң 15 минутқа тұндырып қойылды. Тұнған суды Снеллен цилиндріне құйып, судың мөлдірлігі анықталды. Зерттеулер нәтижесі бойынша коагулянттардың коагуляциялық қабілеттілігі 2-суретте келтірілген. Әдетте лас судағы жүзіп жүрген майда дисперсті коллоидты бөлшектер, аттас электр зарядына ие болғандықтан, өзара тебіледі де, осының нәтижесінде олар бір-бірімен бірігіп, ірілене алмай, тұнбаға түсе алмайды. Біздің жағдайымызда суға қосылған темір (III) және алюминий (III) тұздары суда ерігенде гидролизге ұшырап, нәтижесінде темір (III) және алюминий (III) иондары судағы гидроксид-иондарымен әрекеттесіп, темір және алюминий гидроксидтері ($Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$) түзіледі. Темір (III) және алюминий (III) иондары радиусы кіші, заряды үлкен болғандықтан, олардың комплекске түсу бейімділігі, басқа металдармен салыстырғанда біршама жоғары болады, сондықтан ол H_2O және OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- сияқты иондармен комплекс түзе алады. Яғни, бұл жағдайдағы олардың зарядтары коллоидты бөлшектерге қарсы зарядталған. Ал коагулянттарды суға қосқан кезде, жекелеген коллоидты бөлшектердің электролиттік потенциалдары біртіндеп төмендей бастайды. Молекулалық тартылыс күштерінің әсерінен бұл бөлшектер бір-бірімен жабысып, іріленіп, тұнбаға түсе бастайды. Нәтижесінде судың мөлдірлігі артады.



2-сурет- Алюминий хлориді, темір сульфаты және Al-Fe аралас коагулянттардың коагуляциялық қабілеті. (250 мл ластанған суға 2,5 мл 2% коагулянттар қосылған).

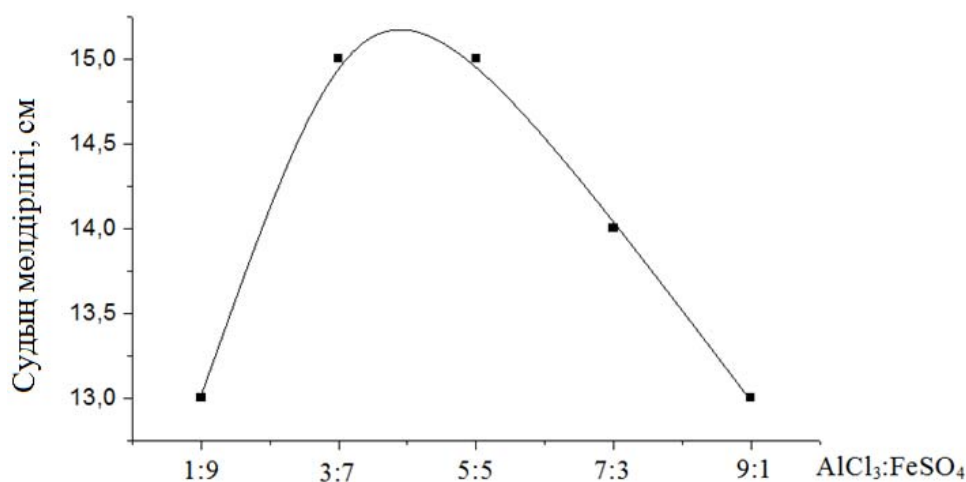
Біздің зерттеулеріміз ластанған судың мөлдірлігінің өзгеруіне коагулянттар қосылғаннан кейінгі уақыттың әсері және коагулянттар концентрациясының және алюминий-темір коагулянттарының арақатынасының өзгеруінің әсерлері зерттелді.

Лас судағы жүзгін дисперсті бөлшектердің коагуляцияға ұшырауы яғни толық тұнбаға түсуі 15 минутта іске асып және одан кейін тұрақтанатыны анықталды. (3-сурет) Әдетте коагуляция процесі неғұрлым тез жүрсе, соғұрлым тиімді деп саналады. Су тазалау станцияларында коагулянттың тұнбаға түсу процесін жылдам іске асуы, өте маңызды деп есептелінеді. Себебі үлкен көлемде және үлкен жылдамдықпен ағып өткен су, тез коагуляцияланып, келесі тазалау процесінің жүруіне мүмкіншілік жасау керек.



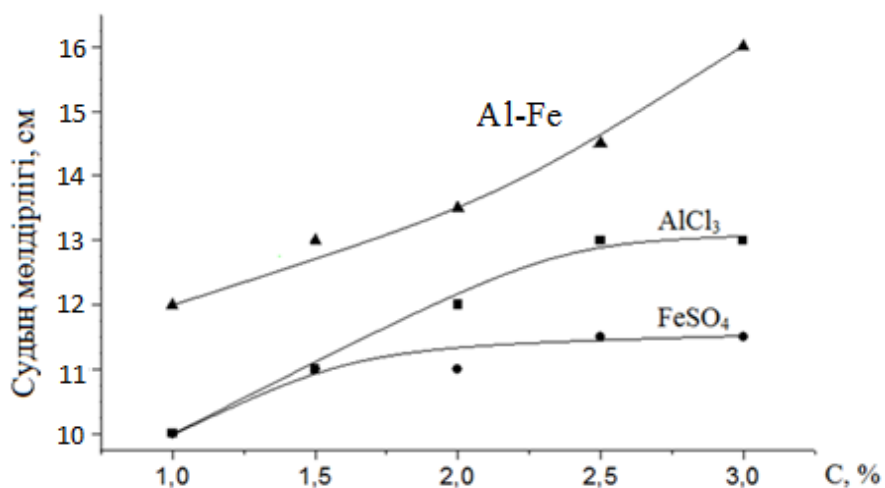
3-сурет- Темір-алюминий аралас коагулянттың уақытқа байланысты коагуляциялық қабілетінің өзгерісі

Лас суға темір және алюминий тұздарын әр түрлі қатынаста араластыра отырып қосылған кездегі, коагуляциялық қабілеті анықталды. Бұл жағдайда 4-суретте көрсетілгендей ластанған судың мөлдірлігі – темір, алюминий тұздарының 3:7 мен 5:5 қатынастары аралығында алынғанда жоғары мәнге ие болатындығы көрсетілді.



4-сурет- Алюминий және темір тұздарының әр түрлі қатынастағы алынған кезіндегі коагулянттың коагуляциялық қабілеті

Темір тұзы мен алюминий тұзын жекелей әр түрлі мөлшерде алынған кездегі, сондай-ақ темір сульфаты мен алюминий хлоридінің 1:1 қатынаста (кристаллогидратқа есептегенде) қосылып сол тең мөлшерде қосылған тұздан түрлі концентрацияларда алынып лас судағы майда дисперсті бөлшектерді тұндыруы яғни коагуляциялық әсері зерттелінді. Нәтижесінде графикте көрсетілгендей темір-алюминий аралас коагулянттың концентрацияның артуымен алюминий мен темір тұздарын жекелей қолданылған жағдаймен теңестіріп қарағанда салыстырмалы түрде жоғары мөндерге ие болатыны анықталды (5-сурет). Бұл жағдай темір-алюминий аралас коагулянттарын су тазалауда қолданудың экономикалық тұрғыдан қарағанда 1,5 есеге жуық тиімді болатындығын аңғару қиын емес.



5-сурет- $AlCl_3$, $FeSO_4$, тұздары және Al-Fe (50:50) аралас коагулянттардың концентрацияларының когуляция процесіне әсері

Қорытындылай келе, жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері, темір және алюминий электродтарын өндірістік айналымы токпен поляризациялап еріту арқылы алынған темір, алюминий және темір-алюминий аралас коагулянттарын, ауыз су ретінде қолданылатын ластанған өзен суларын тазартуда қолдануға болатындығы көрсетілді. Сондай-ақ темір-алюминий тұздарының аралас коагулянттарын су тазарту станцияларында қолданудың эффективті екендігі анықталды.

Бұл ғылыми жұмысымыз қолданбалы ғылыми зерттеулер бағыты бойынша Қазақстан Республикасының білім және ғылым министрлігі жариялаған шикізат пен өнімді қайта өңдеу

саласындағы ғылыми зерттеулерге бөлінген грант негізіндегі «Стационарлы емес тоқтарды қолданып комбинерленген темір, алюминий құрамды аралас коагулянттарды синтездеудің электрохимиялық технологиясын жасау» жобасы бойынша жүргізілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Баешов А.Б., Экология және су проблемалары. - *Дәнекер*. 2003. - 270 б.
- [2] Запольский А.К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. *Л.: Химия*, 1987, 79. с.
- [3] Сарыбаева Б.О. «Табиғи және ағызынды суды тазарту процесін коагуляция және флокуляция арқылы жетілдіру». Магистрі академиялық дәрежесін алуға дайындалған диссертациясының авторефераты. Қызылорда қ. 2012. 18 б.
- [4] Баешов А.Б., Баешова А.Қ., Сарбаева Г.Т. и др. Инновационный патент РК № 20681 от 26.06.2007. Способ получения хлорида железа (II). Оpubл. в бюлл № 1, 2009.
- [5] Потанина В.А. Эффективность применения алюможелезного коагулянта для очистки сточных вод. - *М.*: 2005. - С. 36-39.
- [6] Кульский Л.А. Указания по применению смешанного алюможелезного коагулянта для обесцвечивания и осветления воды. - Изд-во *Акад. Архитектуры УССР*, 1985. - 16 с.
- [7] Сороченко В.Ф. Комплексная химическая обработка воды с использованием алюмосодержащих отходов. - *М.: ЦНИИТЭнефтехим*, 1984. - 66 с.
- [8] Шутько А.П. Очистка воды основными хлоридами алюминия. - *АЛ I. Киев: Техника*. 1984. - 136 с.
- [9] Баешов А.Б., Сарбаева Қ.Т., Баешов А.К., Сарбаева Г.Т., Способ получения хлорида алюминия (III) Инновационный патент РК № 27623 от 12.02.2013. Оpubл. № 11, 2013.
- [10] Баешов А.Б., Баешова А.К., Әбіжанова Д.Ә., Қоңырбаев А.Е., и др. Способ получения сульфата железа, Инновационный патент РК № 26380 от 13.01.2012. Бюлл. № 11, 2012.
- [11] Баешов Ә.Б., Әбіжанова Д.Ә., Қоңырбаев А.Е., Баешова А.Қ., М.Ж.Жұрынов. Айнымалы токпен поляризацияланған темір электродының сульфатты ерітінділерде еру заңдылықтары // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2012, №4. 8-12 б.
- [12] Баешов А.Б., Изтлеуов Г., Баешова А.К. Электрохимический способ получения гидроксида титана, известия науки Казахстана, 2005, №1 С. 51-54.
- [13] Баешов А. А. Сапиева М.М. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының фторид иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2013, №3. С. 29-32.
- [14] Сарбаева М. Т. Баешов А. Б. Сарбаева Қ. Т. Үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2013, №4. С. 19-22.
- [15] Сарбаева М. Т. Баешов А. Б. Сарбаева Г. Т. Үш фазалы өндірістік айнымалы поляризацияланған алюминий электродының наноразмерлі $Al(OH)_3$ түзе еруі // Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғарғы білім мен ғылымның қазіргі мәселелері. «Халықаралық симпозиум материалдары», Алматы. 2013. 134-б.
- [16] Баешов А. Б. Сарбаева М. Т. Сарбаева Г. Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в Центральном Казахстане». Караганда. 2013. С. 176
- [17] Баешов А. Битұрсын С. Электрохимическое поведения цинка в щелочной среде // Материалы международной научно - практической конференции «Комплексная переработка минерального сырья» Караганда. 2008, С.431-433.
- [18] Баешов А. Б. Баешова А. К. Электрохимические способы получения неорганических веществ, Lambert, Academic Publishing, Германия, 2012, - 7с
- [19] Петин А.Н., Лебедева М.Г., Крымская О.В., Анализ и оценка качества поверхностных вод. - Белгород. 2006. - 105 б.
- [20] Баешова А.Қ. "Өндірістік экология негіздері" (зертханалық жұмыстардың жинағы): оқу-әдістемелік құрал – Алматы, Қазақ ұлттық университеті, 2013. – 80б.

REFERENCES

- [1] Baeshov A.B, Ecology and water problems. *Daneker*, 2003, 270 p (In Russ.).
- [2] Zapol'skij A.K., Baran A. A. Coagulants and flocculants in water treatment processes. *L.: Himija*, 1987, 79 p. (In Russ.).
- [3] Sarybaeva B.O. « natural and waste water by coagulation and flocculation process improvement. "Abstract of the thesis for the degree of Master. Kyzylorda . 2012. 18 p.
- [4] Baeshov A.B., Baeshova A.Қ., Sarbaeva G.T.i dr. Innovative patent of RK № 20681 from 26.06.2007. The method for producing iron chloride (II). Opubl.vbyull № 1, 2009..
- [5] Potanina V.A. The effectiveness of alumino iron coagulant for wastewater treatment,, *М.*: 2005. P. 36-39.
- [6] Kul'skij L.A. Instructions for use of mixed alumino iron coagulant for discoloration and water clarification, *Izd-vo Akad. Arhitektury USSR*, 1985.16 p.(In Russ.).
- [7] Sorochenko V.F. Integrated chemical water treatment with the use of aluminum-containing waste *М.*: *CNIITJeneftehim*, 1984. - 66 p. (In Russ.).
- [8] Shut'ko A.P. Water purification basic aluminum chloride AL I. *Kiev: Tehnika*, 1984, 136 p. (In Russ.).
- [9] Baeshov A.B., Sarbaeva Қ.Т., Baeshov A.К., Sarbaeva G.Т., A method of producing aluminum chloride (III) Innovation Patent RK № 27623 of 12.02.2013. Opubl. № 11, 2013.

[10] Baeshov A.B., Baeshova A.K., Əbizhanova D.Ə., Қоңырбаев А.Е., i.dr A process for preparing ferric sulfate, Innovation patent RK № 26380 ot 13.01.2012. Вjull. № 11, 2012.

[11] Baeshov Ə.B., Əbizhanova D.Ə., Қоңырбаев А.Е., Baeshova A.K., M.Zh.Zhыrynov. RK NAN Habarlary. 2012 №4 8-12 p.

[12] Baeshov A.B., Iztleuov G., Baeshova A.K. An electrochemical process for the preparation of titanium hydroxide, the news of Kazakhstan science, 2005, №1 P. 51-54.

[13] Baeshov A. A. Sapieva M.M. The dissolution of the titanium electrode in hydrochloric acid with fluorine ions in industrial polarized alternating current // *RK NAN Habarlary*, 2013, №3, 29-32. (In Russ.).

[14] Sarbaeva M. T. Baeshov A. B. Sarbaeva Қ. Т., *RK NAN Habarlary*, 2013, №4, 19-22.

[15] Sarbaeva M. T. Baeshov A. B. Sarbaeva G. T. Higher education in the field of chemistry and chemical engineering and scientific problems, «International Symposium on Materials», Almaty, 2013, 134 - p.

[16] Baeshov A. B. Sarbaeva M. T. Sarbaeva G. T The dissolution of the aluminum electrode polarization at an industrial three-phase alternating tokam.Materialy international scientific-practical conference "Science and education in Central Kazakhstan". Karaganda. 2013, S. 176 (In Russ.).

[17] Baeshov A. Bitırsyn S. Electrochemical behavior of zinc in an alkaline environment // Proceedings of the international scientific - practical conference «Integrated prerabotka minerals» Karaganda, 2008 P.431-433. (In Russ.).

[18] Baeshov A. B. Baeshova A. K. Electrochemical methods of preparation of inorganic substances, Lambert, Academic Publishing, *Germanija*, 2012, - 7 p (in Eng.).

[19] Petin A.N., Lebedeva M.G., Krymskaja O.V., Analysis and evaluation of the quality of surface water. Belgorod. **2006**, 105 p. (In Russ.).

[20] Baeshova A.K. "Industrial Ecology" (a collection of laboratory work): tutorials– Almaty, Kazahskij nacional'nyj universitet, **2013**. – 80 p. (In Russ.).

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИОННЫХ СПОСОБНОСТЕЙ ЖЕЛЕЗО-,
АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ И СМЕШАННЫХ ЖЕЛЕЗО-АЛЮМИНИЕВЫХ КОАГУЛЯНТОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ
ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ**

А.Е.Қоңурбаев, Ə.Б.Баешов, А.Е.Ташенов., Г.А. Минтаева

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

Ключевые слова: коагулянт, коагуляция, железо, алюминий, сульфат железа (II),

Аннотация. В статье приводятся результаты исследований коагуляционных способностей железо - алюминийсодержащих и смешанных железо-алюминиевых коагулянтов, синтезированных при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. В качестве пробы загрязненной воды использован модельный раствор, приготовленный в лабораторных условиях. Определена скорость оседания дисперсных частиц в загрязненной воде при добавлении в нее смешанных железо-алюминиевых коагулянтов в зависимости от продолжительности времени. Установлено, что продолжительность времени для оседания мелкодисперсных частиц в нашем случае составляет 15 минут. В результате исследования влияния концентрации коагулянта в растворе на прозрачность воды установлено, что с повышением концентрации наблюдается увеличение прозрачности загрязненной воды. Показано, что при исследовании смешанных железо-алюминиевых коагулянтов в соотношении 3:7 и 5:5 прозрачность воды имеет высокое значение. Результаты исследований показали эффективность использования смешанных железо-алюминиевых коагулянтов, синтезированных переменным током для применения в водоочистительных сооружениях.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 41 – 45

**СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ
ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА N-2-
ВИНИЛОКСИЭТИЛ-N'-АМИНОТИОМОЧЕВИН****А.М. Газалиев, А.Т. Такибаева, С.К. Кабиева,
А.А. Дудкина, Ж.Б. Рахимберлинова**

Ключевые слова: винилоксиэтилизоотиоцианат, анабазин, N-2-винилоксиэтил- N'-аминотиомочевина, виниловый эфир моноэтанолamina

Аннотация. В статье приведены данные по изучению и подробно интерпретированы N-2-винилоксиэтил-N'-аминотиомочевины (2.1-2.6). Соединения (2.3, 2.4 и 2.6) были исследованы на антимикробную, гепатопротекторную, фунгицидную и афидицидную активности. Установлено, что 2-(винилокси)этилтиосемиркарбазид изоникотиновой кислоты (2.6) обладает антимикробной активностью по отношению к грибам *Candida albicans* и фунгицидной активностью. Подавление роста грибка *Botrytis cinerea* составляет 69-73%. 2-(Винилокси)этиланабазинотиомочевина (2.4) показала афидицидную активность с подавлением роста бахчевой и персиковой тлей на 84,2%. Соединения (2.1, 2.3-2.6) представляют собой хорошо кристаллизующиеся бесцветные соединения, а тиомочевина (2.2) – маслообразное общество, хорошо растворимые в органических растворителях.

UDC 547.94:547.491.4

**Synthesis and biological activity of monoethanolamine
vinyl ether N-2-vinyloxyethyl-N'-aminothiurea****A.M. Ghazaliev, A.T. Takibayeva, S.K. Kabieva,
A.A. Dudkina, Zh.B. Rakhimberlinova**

«Karaganda State Technical University», Karaganda, Kazakhstan
altynarai81@mail.ru

Key words: vinyloxyethyl isothiocyanate, anabasine, N-2-vinyloxyethyl-N'-aminothiurea, vinyl ether of monoethanol amine

The article presents the results of analysis and detailed interpretation of N-2-hydroxy ethyl vinyl-N'-amino thio urea (2.1-2.6). The compounds (2.3, 2.4 and 2.6) were tested for antimicrobial, hepatoprotective, and fungicidal activity aphicidal. 2 (vinyloxy) etiltiosemirkarbazid isonicotinic acid is found to have (2.6) an antimicrobial activity against fungi *Candida albicans* and fungicidal activity. Suppression of growth of the fungus *Botrytis cinerea* is 69-73%. 2- (vinyloxy) etilana bazinotiourea (2.4) showed aphicidal activity to inhibit the growth of melon and peach aphids by 84.2%. The compounds (2.1, 2.3-2.6) are well crystallized colorless compounds and thiourea (2.2) is an oil company. They are readily soluble in organic solvents.

At present improving the fundamental concepts of organic chemistry, reactivity, stereochemistry and conformational analysis is accompanied by the necessity of finding new organic substances with useful pharmacological properties, also establishing "structure of organic compounds - properties". In this respect, vinyl ethers substituted with various groups are unique starting materials for fine organic synthesis, not traditional products and advanced materials for new technologies.

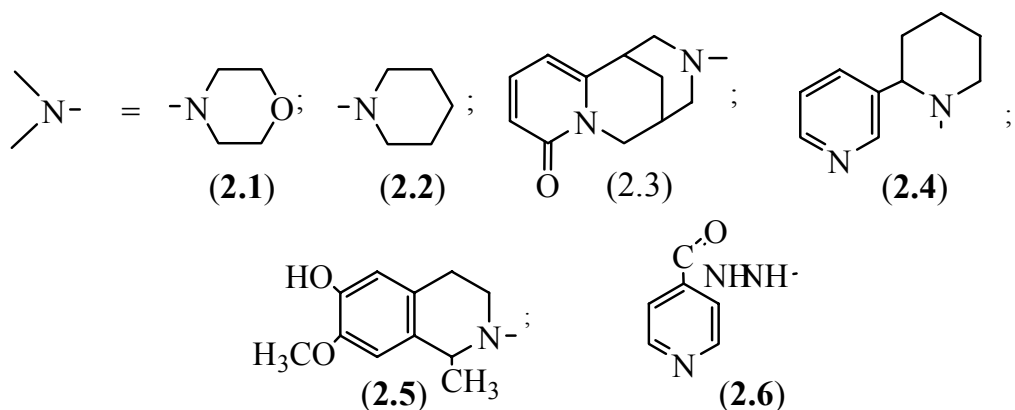
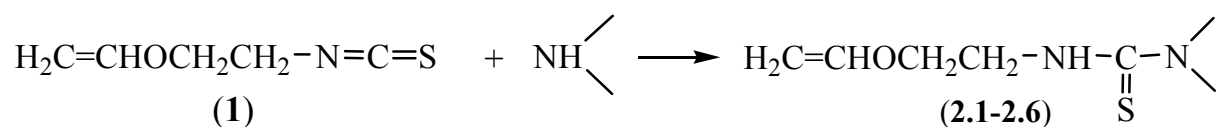
The derivatives of the vinyl ether mono ethanolamine is used as intermediate compounds in the synthesis of substances having analgesic, psychotropic and radio protective properties [1]. The study of

the physiological activity revealed that mono ethanolamine vinyl ether derivatives have a hypotensive and spasmodic effect [2, 3].

One of the representatives of the vinyl ether containing isothiocyanate group is 2- vinyl oxy ethyl isothio cyanate (**1**), that represents high functional monomer and a semi-product with unique synthetic capabilities of vinyl ethers and isothiocyanates [4]. Reacting vinyl oxy ethylisothiocyanate (**1**) with the aromatic diols of (pyrocatechol, resorcinol, hydroquinone, 2,3-dihydrosnaphthaline, di-n-hydroxyl phenyl propane) in electrophilic conditions (0.25-0.5 mass% $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $^\circ\text{C}$, 0.5 -2 h) leads to quantitative results in bis-acetol with isothiocyanate groups [5].

Interest in the selected object is that the chemistry compounds based on vinyl oxy ethyl isothio cyanate (**1**) in many ways is still relatively little-studied sphere and is of great interest in searching new biologically active substances.

To search new biologically active substances we carried out the condensation reaction of vinyl oxy ethyl isothio cyanate (**1**) with amines, alkaloid anabasine, cytosine and salsolin and also isonicotinic acid hydrozide, which exhibits a strong anti-tuberculosis effect and antagonizes nicotinamide - a factor of oxidizing restoring processes inside cells [6,7]. So we reasonably decided to combine thiourea fragments with the structure of the molecule amines (alkaloid, hydrozide). Highly reaction of NH-group in combination with carbomide (carbonate) urea function makes the N-vinyl oxy productive urea and thiourea valuable monomers [6-10].



The compounds (**2.1,2.3-2.6**) are well crystallized colorless compounds, and thiourea (**2.3**) is an oil well soluble substance in organic solvents.

The composition, structure and identity of the synthesized compounds are confirmed by elemental analysis, IR spectroscopy and thin-layer chromatography.

In IR spectrum of connection (**2.6**) there are characteristic strips of absorption answering to the fluctuations of functional groups NH-, NH-CS, $\text{CH}_2=\text{CH}$ and $-\text{C}=\text{S}$ in areas of 3460-3440, 1510-1500, 1645-1621 of cm^{-1} and 1350-1300 cm^{-1} respectively.

X-ray diffraction study of anabazino vinyl oxy ethyl amino thiourea molecule (**2.4**) is held to determine the spatial structure of the synthesized thiourea derivatives of mono ethanol amine vinyl ether (**2.1-2.6**). The general form of the molecule (**2.4**) is shown in Figure 1.

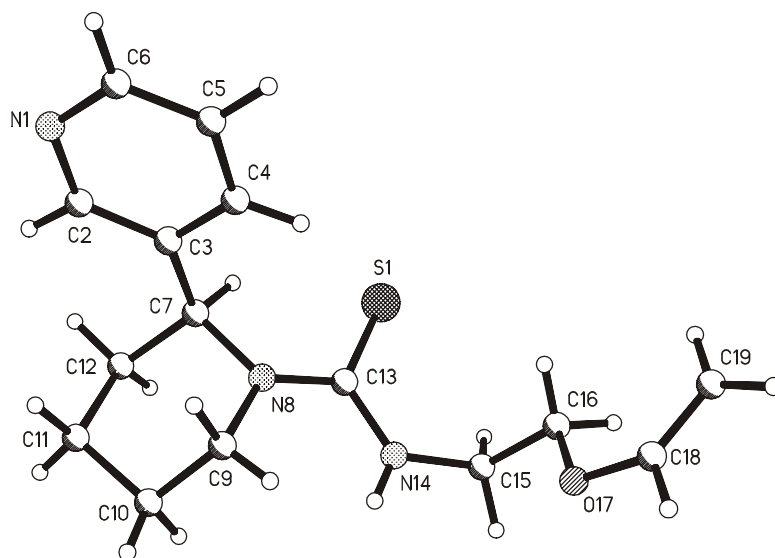


Figure 1 - The structure of the molecule anabazino vinyloxyethylaminothiurea (2.4)

The synthesized compounds (2.3, 2.4 and 2.6) have been tested for hepatoprotective activity in South Kazakhstan State Medical Academy under the guidance of the head of department of pharmacology, pharmacotherapy with a course of clinical pharmacology by the following scientists as MD, professor Ormanova N.J (Shymkent); on aphicidal, the fungicidal activity in the biotechnology lab of Kazakhstan scientific institute of healthcare (Almaty) D. Geshtovta N.Y and Ph.D. Temresheva I.I; for antimicrobial activity in the Karaganda State Medical University, associate professor of Immunology, allergy from microbiology Abdulina G.A.

Hepatoprotective activity

The object of the study was a thiourea derivative of mono ethanol amine vinyl ether N-(N'-vinyloxyethyl thiocarbamoyl) cytosine (2.3).

The experiment was carried out on white mongrel rats of both sexes, and laboratory mice. A single intraperitoneal injection of a 50% oil solution of carbon tetrachloride in a dose of 0.6 ml / 100 g of body weight induced acute toxic hepatitis in rats. Drugs were made one hour before intoxication and the 4th day. Slaughtered animals were studied on the 5th day. Hepatoprotective activity of the compound was evaluated by cytolytic activity of the products of hepatocytes – AT, AST, LAP.

The functional activity of the liver was determined by thymol. Detoxication activity of hepatocytes was evaluated by hexenal sample. At the same time the morphological changes of hepatocytes (histology) were studied.

Experiment results show that the content of ATL, AST, LAP is increased to 90%, 50% and 82% in acute toxic hepatitis induced by carbon tetrachloride, and respectively, indicators of thymol test are increased more than 3 times. It was found out that the compound (2.3) has not shown hepatoprotective activity in health care cases.

Aphicidal activity

The object of the study was a compound (2.4).

Initial assessment of aphicidal activity of the tested compound (2.4) was conducted on melon aphids in the laboratory. Amount of 30-50 insects were placed in petri dishes (4 times of repetition) on a filter paper and sprayed (concentration of 0.02 %) from the spray liquid at a rate of 1.5 ml per dish. Water is served as a control liquid. Registration of the insects death was carried out in 24 hours after processing, and the mortality rate of the pest was determined by variants. Compounds providing the highest level of destruction of insects were tested by further object SK50.

Evaluation of aphicidal action of the compound (2.4) had been carried out in laboratory on melon and peach aphids. The leaves of cucumber plants and peas, respectively populated with pest were sprayed from a spray in certain concentrations of tested compound (2.4), at the rate of the working fluid was 1 ml.

Pests were replaced in a petri dish on filter paper moistened with water. The insects' death was recorded in 24 hours after the processing, the calculation of biological effectiveness had been conducted by Abbott formula [11] with the correction of death of insects in control. Water is served as a control liquid.

As a result of laboratory biological evaluation it has been found out that the compound (2.4) at a concentration of 0.01% provides suppression of aphid to 84.2% in laboratory vegetation tests.

The fungicidal activity

Sterilized by filtration on a machine of Nolgene system and aseptically injected into Chapek agar medium at various concentrations new thiourea derivative mono ethanolamine vinyl ether - 2 vinyl oxy ethyl thiosemicarbazid isonicotinic acid (2.6) received study. Phytopathogenic fungi: *Fusarium oxysporum* and *Botrytis cinerea* were used as test cultures. The fungicidal activity was evaluated by the intensity of the development of microorganisms on the medium in comparison with the control options without introducing the test compounds.

The analysis found out that the tested in vitro compound (2.6) has a pronounced fungicidal activity against the growth of a plant pathogenic fungus *Botrytis cinerea* (growth inhibition is of 69-73% percent), in an embodiment of *Fusarium oxysporum* (growth inhibition is of 58-65% percent).

Antimicrobial activity

The object of the study was a compound (2.6).

The antimicrobial activity of (2.6) was studied by the procedure described in generally accepted method [12] for antibiotics. The sensitivity of microorganisms to the compound was determined by the method of serial dilutions in a liquid nutrient medium. The following strains of microorganisms as *S.aureus* 505, *P.vulgaris* 1, *P.aeruginosa* ATC 464, *E.coli M-17*, *B.subtilis ACCC-6633*, and also clinical strains *S.agalactae*, *C.albicans* were used for investigation.

The antimicrobial activity was studied in a number of divisible concentration tests of (2.6) 8.0; 4.0; 2.0; 1.0; 0.5; 0.25 and 0.125 mg/ml within known limits.

In parallel the nutrient medium (2.6) for sterility and control of the preparation is tested. For the cultivation of *S.aureus*, *P.vulgaris*, *E.coli*, *B.subtilis* the peptone meat agar; for that of *S.agalactae* 1% of glucose broth; for *C.albicans* Saburo liquid medium are used.

The minimal bactericidal concentration was evaluated visually in the lack of growth of microorganisms in liquid nutrient medium. For the evaluation of minimal bactericidal concentration transplantation was produced from tubes where there was no visual growth on dense nutrient medium: *S.aureus* for yeast-salt agar; *E.coli* the Endo medium; *P.vulgaris*, *P.aeruginosa*, *B.subtilis* the peptone meat agar; *S.agalactae* the blood-sugar agar. *Candida albicans* Saburo liquid medium.

The minimal bacteriostatic concentration was estimated turbidimetrically, by comparing the intensities of the microorganism growth on liquid nutrient media. Research analysis were stated by spectrometer, nutrient medium in accordance with the concentration served as a control.

So 2-vinyl oxy ethyl thiosemicarbazid isonicotinic acid has antifungal effect against *Candida albicans*. The minimal bacteriostatic concentration of the compound to the tested strain was 0.125 mg/ml and the minimal germicidal concentration was 0.25 mg/ml⁻¹.

REFERENCES

[1] Praliyev K.D., Yu V. To., Sokolov D.V., Khokhlova E.I. Synthesis and a stereochemical name of a phenyletinit 1-(2-ethoxyethyl)-3-methylpiperidine-4-she//Chemical - pharm. journal - 1986. - V. 20, № 6. - P. 679-683. (in Russ.).

[2] Stroganova A.T., Bolshakova S. A., Tuzhilkova T.N., Amosov S.V., Ivanov N. I., Tarasova O. A., Alpert M. L. Synthesis and studying of antibeam activity of dithiocarbamates//Chemical - pharm. journal - 1990. - V. 24, № 2. - P. 143-145. (in Russ.).

[3] Atavin A.S., Ignatyeva M. A., Sluggish E.P., Trofimov B. A., Kuznetsov I.G., Maximov S.M., L.A's Kroner. The simple vinyl air containing epoxygroup. Message 3. Synthesis and choline similar properties vinyl - (2-oxy-3-aminopropoksi) - the alkilovykh of air//Izv. Academy of Sciences of the USSR. It is gray. chemical - 1969. - № 2. - P.428-434.2. (in Russ.).

[4] Trofimov B. A. Heteroatomic derivatives of acetylene. - M.: Science, 1981. - 319 p. (in Russ.).

[5] Ergozhin E.E., Praliyev K.Zh. VEMEA - reagent of a universal purpose//Sb. "A state and prospects of production of organic materials on the basis of raw material resources of the Central Kazakhstan". - Karaganda, 1997. - P. 19-21. (in Russ.).

[6] Millers N.N., Volkov A.I., Korotkova O. A. Pesticides and environment. - M.: Chemistry, 1977. -240 p. (in Russ.).

- [7] Mozolis V. V., Yokubaytite S. P. Synthesis of the N-replaced thiourea//Achievements of chemistry. - 1973. – V. 42, Edition 7. – P. 1310-1324. (in Russ.). (in Russ.).
- [8] Fazylov S.D., Gazaliyev A.M., Baykenova G.G., Kudaybergenov S. Zh. New alkaloidny derivatives of dithiocarbamate acid//Tr. Inter@ science conf., "Science and education – "Kazakhstan-2030" conducting a strategy factor. – Karaganda, 2001. – Edition 2. – Page 359-361. (in Russ.).
- [9] Fazylov S.D., Gazaliyev A.M., Kudaybergenova S. Zh. Interaction the alkaloid of dithiocarbamate of acids with monochloroacetic acid//JOH. – 2002. – V.72, Edition 2. – Page 349. (in Russ.).
- [10] Baykenova G.G., Kudaybergenov S. Zh., Aubakirova A.Zh. The new N-replaced thiourea//International science symposium devoted to 100-year anniversary of the academician Bekturov A.B. – Almaty. – 2001. – P. 58. (in Russ.).
- [11] Geshtovt N. Yu. Entomopathogenic mushrooms. Biotechnological aspects. - Almaty: Gylm, 2002. – 287p. (in Russ.).
- [12] Navashin S.M., Fomina I.P. Rational antibiotic treatment (reference book), 4th edition. – M.: Moscow, 1983. – 495 p. (in Russ.).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пралиев К.Д., Ю В.К., Соколов Д.В., Хохлова Е.И. Синтез и стереохимия фенилэтилирования 1-(2-этоксиэтил)-3-метилпиперидин-4-она //Хим.-фарм.журн. – 1986. - Т. 20, № 6. – С. 679-683.
- [2] Строганова А.Т., Большакова С.А., Тужилкова Т.Н., Амосова С.В., Иванова Н.И., Тарасова О.А., Альперт М.Л. Синтез и изучение противолучевой активности дитиокарбаматов //Хим.-фарм.журн. - 1990. - Т. 24, № 2. – С. 143-145.
- [3] Атавин А.С., Игнатъева М.А., Вялых Е.П., Трофимов Б.А., Кузнецов И.Г., Максимов С.М., Крон Л.А. Простые виниловые эфиры, содержащие эпокси группу. Сообщение 3. Синтез и холиноподобные свойства винил-(2-окси-3-аминопропокси)-алкиловых эфиров //Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1969. – № 2. – С. 428-434.2
- [4] Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. - М.: Наука, 1981. – 319 с.
- [5] Ергожин Е.Е., Пралиев К.Ж. ВЭМЭА – реагент многоцелевого назначения //Сб. «Состояние и перспективы производства органических материалов на базе сырьевых ресурсов Центрального Казахстана». - Караганда, 1997. - С.19-21.
- [6] Мельников Н.Н., Волков А.И., Короткова О.А. Пестициды и окружающая среда. - М.: Химия, 1977. - 240с.
- [7] Мозолис В.В., Йокубайтите С.П. Синтез N-замещенных тиомочевин //Успехи химии. - 1973. – Т. 42, Вып.7. – С.1310-1324.
- [8] Фазылов С.Д., Газалиев А.М., Байкенова Г.Г., Кудайбергенова С.Ж. Новые алкалоидные производные дитиокарбаминовой кислоты //Тр. Межд. науч. конф. "Наука и образование – ведущий фактор стратегии "Kazakhstan-2030". – Караганда, 2001. – Вып.2. – С.359-361.
- [9] Фазылов С.Д., Газалиев А.М., Кудайбергенова С.Ж. Взаимодействие алкалоиддитиокарбаминовых кислот с монохлоруксусной кислотой //ЖОХ. – 2002. – Т.72, Вып.2. – С.349.
- [10] Байкенова Г.Г., Кудайбергенова С.Ж., Аубакирова А.Ж. Новые N-замещенные тиомочевинны //Межд. науч. симпозиум, посвященный 100-летию академика Бектурова А.Б. – Алматы. – 2001.– С.58.
- [11] Гештовт Н.Ю. Энтомопатогенные грибы. Биотехнологические аспекты. - Алматы: Гылым, 2002. – 287 с.
- [12] Навашин С.М., Фомина И.П. Рациональная антибиотикотерапия (справочник), 4-е издание. – М.: Москва, 1983. – 495 с.

N-2-ВИНИЛОКСИЭТИЛ-N'-АМИНОТИОМОЧЕВИНА МОНОЭТАНОЛАМИННІЇ ВИНІЛДІ ЭФИР ТУЫНДЫСЫНЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

А. М. Газалиев, А. Т. Такибаева, С. К. Кабиева, А.А. Дудкина, Ж.Б. Рахимберлинова

Түйінді сөздер: винилоксиэтилизотиоцианат, анабазин, N-2-винилоксиэтил-N'-аминотиомочевина, моноэтанолламиннің винилді эфирі

Мақалада N-2-винилоксиэтил-N'-аминотиомочевина (2.1-2.6) толықтай сипатталған және оны зерттеу бойынша мәліметтер келтірілген. Қосылыстар (2.3, 2.4 және 2.6) микробқа қарсы гепатопротекторлы, фунгицидті және афицидті белсенділікке зерттелді. Изоникотин қышқылының 2(винилокси)этилтиосемиркарбазиді (2.6) *Candida albicans* зендеріне қатысты микробқа қарсы және фунгицидті белсенділікке ие болатыны анықталды. *Botrytis cinerea* зендерінің өсуін 69-73% тоқтатады. 2-(Винилокси)этиланабазинотиомочевина (2.4) бакша және шабдалы битінің өсуін 84,2% тоқтатуын есепке алғанда, афицидті белсенділікті көрсетті. Қосылыстар (2.1, 2.3-2.6) оңай кристалданатын түссіз қосылыстар болып табылады, ал тиомочевина (2.2) – органикалық еріткіштерде жақсы еритын май тәрізді – зат.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 46 – 51

UDC 547.596+547.426.2

HYDROETOXYCARBONYLATION OF HEXENE-1 IN THE PRESENCE $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ SYSTEM

M. Serzhan, M.K.Kaiyrgalyev, M.Bektasov,
N.Zh. Kudaibergenov, N.O. Appazov, Kh.A. Suerbaev

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

khsuerbaev@mail.ru

Key words: hexene-1, carbon monoxide, ethanol, hydroetoxycarbonylation.

Abstract. α -Olefins – one of large-scale products of petrochemical industry, have wide using as semiproducts for obtaining surface active substances, synthetical lubricating oils, alcohols-softeners, monomers, carbonic acids and its derivatives. One valuable derivatives of carbonic acids, obtained on the base of α -olefins, are carbonic acid esters, which find wide practical application. In present time olefin hydroalkoxycarbonylation with carbon monoxide and alcohols catalyzed by metal complexes, is known to be one of the best method of obtaining carboxylic esters. The aim of this work is to investigate the catalytical activity of the system $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$, containing AlCl_3 as a promoter, in hydroetoxycarbonylation of hexene-1. High catalytical activity of the system in hydroalkoxycarbonylation of hexene-1 at low pressure of carbon monoxide (≤ 20 atm) it was shown. It was determined that the reaction proceeds with the formation of linear and branched products. It was found the optimal conditions under which the yields of the target products achieved 84,6 %.

УДК 547.596+547.426.2

ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ ГЕКСЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$

М. Сержан, М.К. Кайыргалиев, М. Бектасов,
Н.Ж. Кудайбергенов, Н.О. Аппазов, Х.А. Суербаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

Ключевые слова: гексен-1, монооксид углерода, этанол, гидроэтоксикарбонилирование.

Аннотация. α -Олефины – один из крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности, являются исходным сырьем для получения поверхностноактивных веществ, синтетических смазок, спиртов – пластификаторов, жирных кислот и их производных и мономеров для получения полимерных материалов. Одним из ценных производных жирных кислот, получаемых на основе α -олефинов, являются сложные эфиры, находящие широкое практическое применение. На настоящий момент наиболее важным методом синтеза сложных эфиров из олефинов является гидроалкоксикарбонилирование последних в присутствии металлокомплексных катализаторов. Целью работы является исследование каталитической активности системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$, содержащей в качестве промотора AlCl_3 , в реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1. Показана высокая каталитическая активность данной системы для гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 при низких давлениях монооксида углерода (≤ 25 атм). Найдено, что реакция протекает с образованием продуктов линейного и разветвленного строения. При найденных оптимальных условиях проведения процесса выходы целевых продуктов достигает 84,6 %.

Введение. α -Олефины, являющиеся одним из крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности, находят применение для производства поверхностно-активных веществ, синтетических смазок, спиртов-пластификаторов, жирных кислот и их производных и мономеров для получения полимерных материалов [1]. Одним из ценных производных жирных кислот,

получаемых на основе α -эфиров, являются сложные эфиры, находящие широкое практическое применение. Многие из них обладают характерным приятным запахом и применяются как душистые вещества в качестве пахучих компонентов при производстве парфюмерных и косметических изделий, пищевых эссенций [2]. Некоторые из них обладают биологической активностью и входят в состав лекарственных средств (валидол, корвалол и др.) или же являются ценными полупродуктами для их синтеза [3, 4].

Наиболее важным методом синтеза сложных эфиров из олефинов является гидроалкоксихарбонилирование последних в присутствии металлокомплексных катализаторов. По сравнению с другими способами получения сложных эфиров гидроалкоксихарбонилирование олефинов обладает такими существенными преимуществами, как одностадийность, мягкие условия проведения процесса и доступность исходных реагентов. Наибольшую каталитическую активность в реакции гидроалкоксихарбонилирования олефинов проявляют катализаторы на основе комплексов металлов VIII группы периодической системы [5-7]. Каталитическая активность, стабильность и селективность последних зависит от типа комплексообразователя, состава координационной сферы, условий проведения синтеза, а также применения внешних стабилизаторов и промоторов. На настоящий момент наиболее перспективными являются катализаторы на основе фосфиновых комплексов палладия, благодаря благоприятным сочетанием в его нуль- и двухвалентных формах донорных и акцепторных свойств [8-15]. В качестве стабилизаторов каталитических систем на основе фосфиновых комплексов палладия чаще всего используют одноименные лиганды внутренней координационной сферы (в основном трифенилфосфин). Стабилизирующую функцию последних связывают со стабилизацией состава основного комплекса, предотвращающей возможную дезактивацию активных комплексов каталитического цикла реакции за счет реакции лигандного обмена. В качестве внешних промоторов широко используются различные кислоты Бренстеда, облегчающие генерирование промежуточных гидридных комплексов палладия, играющих ключевую роль в каталитическом цикле реакции [16,17].

Имеется небольшое количество публикации об использовании в реакции карбонилирования органических субстратов монооксидом углерода в качестве промотора металлокомплексных катализаторов кислот Льюиса [18-20]. В работах [19, 20] найдено, что некоторые кислоты Льюиса типа $Al(CF_3SO_3)_3$ и $Al(CH_3SO_3)_3$ эффективны в качестве промотора каталитических систем на основе комплексов палладия в реакциях гидроэтерификации стирола и пентена-1 и они могут заменить традиционно используемые для этой цели Бренстедовские кислоты. При этом отмечено, что применение $AlCl_3$ в качестве промотора металлокомплексных катализаторов в этих реакциях малоэффективно.

Цель настоящей работы – исследование каталитической активности трехкомпонентной системы $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$, содержащей в качестве промотора Льюисовскую кислоту ($AlCl_3$), в реакции гидроэтоксихарбонилирования гексена-1.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали гексен-1 и дихлорбис(трифенилфосфин)палладий фирмы SIGMA-ALDRICH, абсолютированный этанол, реактивные треххлористый алюминий и монооксид углерода без специальной очистки. Трифенилфосфин (ц, “Chemapol”) перекристализовывали (этанол) до постоянства температуры плавления. Опыты проводили без применения растворителей в лабораторной установке автоклавного типа, изготовленной из нержавеющей стали. Так как из-за близости температур кипения изомерных продуктов (сложных эфиров) линейного и разветвленного строения разделение их фракционной перегонкой не удается, соотношение их определяли методом хроматографии на хромато-масс спектрометре Agilent 7890A/5975C (США). Условия хроматографирования: газовый хроматограф 7890A с масс-селективным детектором 5975C фирмы Agilent; подвижная фаза (газ носитель) – гелий; температура испарителя $300^{\circ}C$, сброс потока (Split) 1000:1; температура термостата колонки, начало $40^{\circ}C$ (1 мин), подъем температуры $5^{\circ}C$ в минуту, конец $250^{\circ}C$, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 44 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-FFAP, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – нитротерефталевая кислота, модифицированная полиэтиленгликолем.

Идентификацию синтезированных соединений проводили по данным ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры сняты на однолучевом инфракрасном спектрометре “Nicolet 5700”

корпорации “Termo Electron Corporation” (США) в области 400-4000 см⁻¹. ЯМР¹H-спектры сняты на приборе “Brucker DPX 400”, рабочая частота 300МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1. В стальной автоклав емкостью 100 мл, снабженной мешалкой и устройством для ввода монооксида углерода, загружали 6,637 г (7,89×10⁻² моль) гексена-1 и 2,289 г (4,97×10⁻² моль) этанола, 0,080 г (11,42×10⁻⁵ моль) PdCl₂(PPh₃)₂, 0,180 г (6,85×10⁻⁴ моль) PPh₃, 0,122 г (9,14×10⁻⁴ моль) AlCl₃. Автоклав герметизировали, дважды продували монооксидом углерода для удаления воздуха и наполняли монооксидом углерода до давления 10 атм, затем включали перемешивание и обогрев. В течение 1 часа поднимали температуру до 100⁰С, доводили давление до 20 атм и при этой температуре и давлении реакцию смесь перемешивали в течение 5 часов. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры и реакцию смесь фракционировали. Получили 7,0 г (84,6 %) суммарного выхода продуктов реакции, состоящий по данным ГХ-МС-анализа из 77,8 % этилового эфира энантовой кислоты (ЭЭЭК) и 22,2 % этилового эфира 2-метилкапроновой кислоты (ЭЭМКК).

Результаты и их обсуждение

Найдено, что AlCl₃ может быть успешно использован в качестве промотора в каталитических системах на основе фосфиновых комплексов палладия в реакции гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов. Показана высокая каталитическая активность для реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 при низких давлениях монооксида углерода (≤ 20 атм) системы PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃, содержащей в качестве промотора AlCl₃. Установлено, что реакция протекает с образованием двух изомерных продуктов линейного (ЭЭЭК) и разветвленного строения (ЭЭМКК). Из-за близости температур кипения изомерных сложных эфиров ЭЭЭК и ЭЭМКК, соотношение их определяли методом хроматографии.

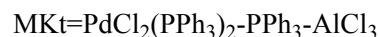
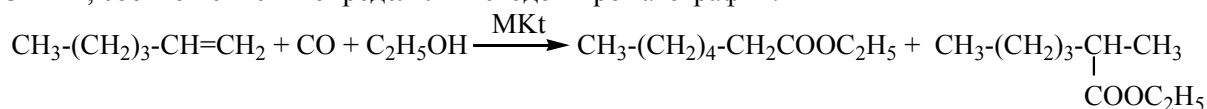


Таблица 1- Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 в присутствии системы PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃

№	Соотношение исходных реагентов [C ₆ H ₁₂]: [C ₂ H ₅ OH]	Соотношение компонентов каталитической системы [PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]: [PPh ₃]:[AlCl ₃]	Условия проведения реакции			Суммарный выход ЭЭЭК+ЭЭМКК
			T, °C	P _{CO}	τ, час	
1	690:435	1:6:6	100	20	5	11,2
2	690:435	1:6:7	100	20	5	17,1
3	690:435	1:6:8	100	20	5	31,7
4	690:435	1:6:9	100	20	5	9,0
5	690:435	1:6:8	90	20	5	25,9
6	690:435	1:6:8	110	20	5	69,7
7	690:435	1:6:8	120	20	5	82,3
8	690:435	1:6:8	130	20	5	77,7
9	690:435	1:6:8	120	20	4	61,8
10	690:435	1:6:8	120	20	6	84,6
11	690:435	1:6:8	120	20	7	43,5
12	690:435	1:6:8	120	15	5	41,8
13	690:435	1:6:8	120	25	5	84,6
14	690:435	1:6:8	120	30	5	35,3
15	550:435	1:6:8	120	25	5	73,9
16	690:435	1:6:8	120	25	5	84,6
17	700:435	1:6:8	120	25	5	81,9

Определены оптимальные условия проведения реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 в присутствии системы PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃. Изучено влияние различных условий проведения реакции на выход целевого продукта (таблица 1). Наиболее оптимальными условиями

оказались: соотношение компонентов каталитической системы $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]=1:6:8$ (табл.1, п.п. 1-4), температура 120°C (табл.1, п.п. 3, 5-8), продолжительность 5 часов (табл.1, п.п. 7, 9-11), давление монооксида углерода 25 атм (табл.1, п.п. 12-13), соотношение исходных реагентов $[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]=690:435$ (табл.1, п.п. 13, 15-17).

Таким образом, наиболее сильное влияние на выход целевого продукта оказывает соотношение компонентов каталитической системы, температура, давление монооксида углерода и продолжительность реакции; более слабое влияние оказывает соотношение исходных реагентов. При найденных оптимальных условиях проведения реакции ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]=690:435:1:6:8$, $T=120^\circ\text{C}$, $\tau=5$ часов, $P_{\text{CO}_2}=25$ атм) суммарный выход ЭЭЭК и ЭЭМКК достигает 84,6% (соотношение изомерных сложных эфиров составляет $[\text{ЭЭЭК}]:[\text{ЭЭМКК}]=73,2:20,9$).

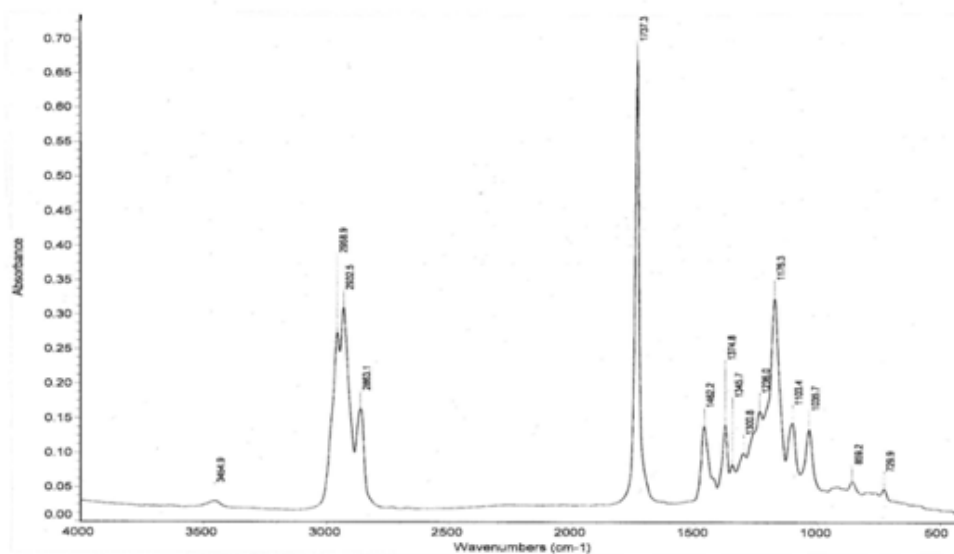


Рисунок 1 – ИК-спектр продукта, полученного реакцией гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 в присутствии системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{Pd}]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]=661:435:1:6:8$; $P_{\text{CO}}=25$ атм; $T=120^\circ\text{C}$; $\tau=5$ ч.)

Идентификация синтезированных соединений проведена по данным ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии. На рис. 1 приведен ИК-спектр продукта (ЭЭЭК+ЭЭМКК), полученного реакцией гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 в присутствии системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$. В ИК-спектре наблюдается сильная полоса поглощения при 1737 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группы), характерные интенсивные полосы поглощения («эфирная полоса») при $1033\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ и полосы поглощения CH -, CH_2 и CH_3 – групп при ~ 729 , $1300\text{-}1462$ и $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$, соответственно.

Данные спектра ЯМР ^1H (дейтерохлороформ, эталон - тетраметилсилан) (рис.2) полностью соответствуют линейному продукту (этилэноннат) и показывает наличие примеси разветвленного продукта (этилового эфира α -метилкапроновой кислоты). В самой слабопольной области спектра ПМР при значении химического сдвига 4,12 м.д. в виде квартета ($\text{KCCB}=7,3$ Гц) проявляются протоны метиленовой группы этильного радикала спиртовой части. Протоны соседней метильной группы резонируют в области 1,25 м.д. в виде триплета с KCCB , равной 7,3 Гц. В самой сильнопольной области спектра проявляются сигналы метильной группы кислотной части молекулы со значением химического сдвига 0,88 м.д. в виде триплета с KCCB , равной 5,3 Гц. Протоны метиленовой группы, соседней с карбонильной группой ($-\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O-}$), проявляются в виде триплета при 2,28 м.д. ($J=7,3$ Гц). Мультиплетный пик при 1,62 м.д. относится к метиленовым протонам атома углерода C^5 . Остальные метиленовые протоны атомов углерода C^2 , C^3 и C^4 резонируют в виде мультиплета с центром при 1,29 м.д. Примесь изомерного разветвленного продукта (этилового эфира α -метилкапроновой кислоты) обнаруживается дублетным сигналом метильных протонов атома углерода C^5 при 1,13 м.д. ($J=6,8$ Гц) и мультиплетным сигналом метинного протона атома углерода C^5 при 2,4 м.д. ($J=8$ Гц). Сигналы

остальных протонов этилового эфира α -метилкапроновой кислоты накладываются на сигналы соответствующих протонов основного линейного продукта (этилэнонтата).

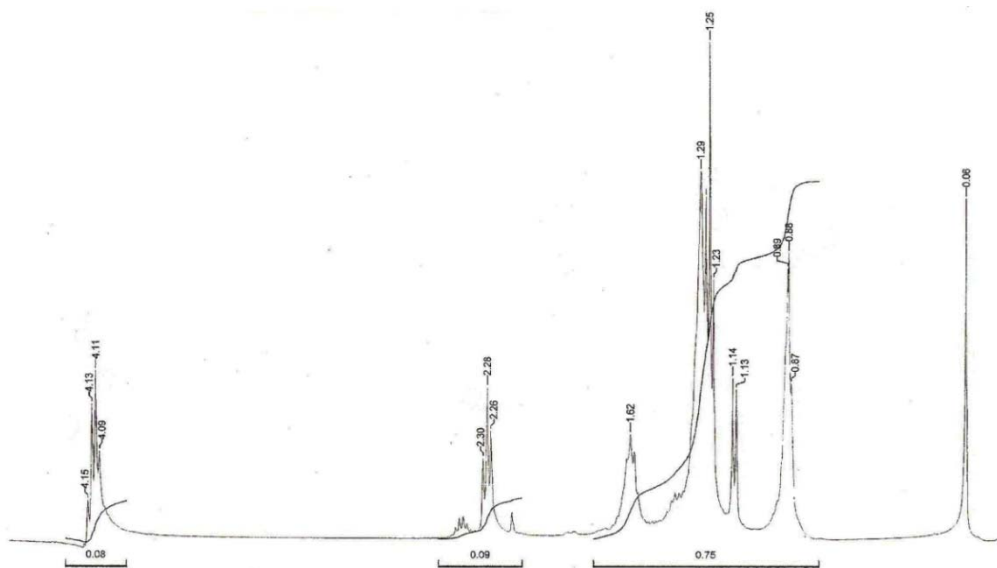


Рисунок 2 – ЯМР ^1H - спектр продукта, полученного реакцией гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 в присутствии системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{Pd}]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]=661:435:1:6:8$; $P_{\text{co}}=25$ атм; $T=120^\circ\text{C}$; $\tau=5$ ч.)

Заключение. Установлена высокая каталитическая активность трехкомпонентной системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$, содержащей в качестве промотора AlCl_3 , в реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1. Реакция протекает с образованием двух изомерных продуктов линейного (ЭЭЖ) и разветвленного строения (ЭЭМКК). Найдены оптимальные условия проведения реакции, при которых выходы целевых продуктов (сумма изомерных сложных эфиров ЭЭЖ и ЭЭМКК) достигает 84,6 %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия. 3-е изд., – М: ЗАО «Олимп-Бизнес». 2005. – С.323.
- [2] Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии: Справ. изд. – М.:Химия. 1994. – 256с.
- [3] Машковский М. Д. Лекарственные средства – Т. 1. -10-е изд. – М.: Медицина, 1987. – С. 349-350.
- [4] Suerbaev Kh.A. Zhaksylykova G. Zh., Appazov N. O. Synthesis of biological Active Esters of the Isovaleric Acid by Isobutylene Hydroalkoxycarbonylation // J. Pet. Environ. Biotechnol. – 2013. – №4(6).
- [5] Kalck P., Urrutigoity M. Recent improvements in the alkoxycarbonylation reaction catalyzed by transition metal complexes // Inorg. Chim. Acta. – 2015. – №431. – P. 110-121.
- [6] Modern Carbonylation Methods. Ed. Laszlo Kollar. Weinheim: Wiley-VCH. – 2008. – 384 p.
- [7] Суербаев Х.А. Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами: Применение в органическом синтезе. – Saarbruken, Germany: LAP Lambert Academic Publishing. 2011. – 312 с.
- [8] Kiss G. Palladium-catalyzed Reppe carbonylation // Chem. Rev. – 2001. – №101. – P. 3435-3456.
- [9] Петров Э.С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакций карбонилирования олефинов. // Ж. физ. хим. – 1988. – № 62(10). – С. 2858-2868.
- [10] Tshabalala T.A., Ojwach S.O., Akerman M.A. Palladium Complexes of (Benzoimidazol-2-ylmethyl)amine Ligands as Catalysts for Methoxycarbonylation of Olefins // J. Mol. Catal. A-Chemical. – 2015. – №406. – P. 178-184.
- [11] Abarca G., Brown K., Moya S.S., Bayon J.C. Aguirre P.A. Methoxycarbonylation of Styrene Using a New Type of Palladium Complexes Bearing P,N-donor Ligands as Catalysts // Catal. Let. – 2015. – №145(7). – P.1396-1402.
- [12] Fini F., Beltrani M., Mancuso R., Gabriele B., Carfagna C. Selective Aryl α -Diimine/Palladium-Catalyzed Bis-alkoxycarbonylation of Olefins for the Synthesis of Substituted Succinic Diesters // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2015. – №357(1). – P. 177-184.
- [13] Pruvost R., Boulanger J., Leger B., Ponchel A., Monflier E., Ibert M., Mortreux A., Chenal T., Sauthier M. Synthesis of 1,4:3,6-Dianhydrohexitols Diesters from the Palladium-Catalyzed Hydroesterification Reaction // Chemsuschem. – 2014. – №7(11). – P. 3157-3163.
- [14] Roberts G.M., Pierce P.J. Woo L.K. Palladium Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands As Catalysts for the Alkoxycarbonylation of Olefins // Organometallics. – 2013. – №32(6). – P. 2033-2036.

- [15] Aguirre P.A., Lagos C.A., Moya S.A., Zuniga E., Vera-Oyarce C., Sola E., Peris G., Bayon J.C. Methoxycarbonylation of olefins catalyzed by palladium complexes bearing P,N-donor ligands. *Dalton Transactions*. – 2007. – №46. – P. 5419-5426.
- [16] Cavinato G., Facchetti S., Toniolo L. Ethene hydromethoxycarbonylation catalyzed by cis-[Pd(SO₄)(PPh₃)₂]/H₂SO₄/PPh₃ // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – №333. – P. 180-185.
- [17] Cavinato G., Toniolo L., Vavasori A. Characterization and catalytic activity of trans-[Pd(COCH₂CH₃)(TsO)(PPh₃)₂], isolated from the hydromethoxycarbonylation of ethene catalyzed by [Pd(TsO)(2)(PPh₃)₂] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2004. – №219. – P. 233-240.
- [18] Cash D., Combs A., Dragojivic V. Cobalt-catalyzed photolytic methoxycarbonylation of bromoalkanes in the presence of a Lewis acid // *Tet. Let.* – 2004. – №45(6). – P. 1143-1145.
- [19] Williams B.G., Shaw M.L., Green M.J., Holzapfel C.W. Aluminum triflate as a highly active and efficient nonprotic cocatalyst in the palladium-catalyzed methoxycarbonylation reaction // *Angew Chem. Int. Ed.* – 2008. – №47(3). – P. 560-563.
- [20] Yang J., Yuan YZ. Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine-Palladium Complex // *Catal. Let.* – 2009. – №131(3-4) P. 643-648.

REFERENCES

- [1] Bardyk D.L., Leffler U.L. Petroleum chemistry. 3-e izd., *M: ZAO «Olimp-Biznes», 2005*, 323p (in Russ.).
- [2] Khei'fits L.A., Dashunin V.M. Fragrances and other products for the perfume: Ref. ed. – *M.: Himija, 1994*, 256p (in Russ.).
- [3] Mashkovsky M.D. Drugs – T. 1. -10th ed. *M.: Medicina, 1987*, P. 349-350 (in Russ.).
- [4] Suerbaev Kh.A., Zhaksylykova G. Zh., Appazov N. O. *J. Pet. Environ. Biotechnol.* **2013**, 4(6).
- [5] Kalck P., Urrutigoity M. *Inorg. Chim. Acta.* **2015**, 431, 110-121 (in Eng.).
- [6] Modern Carbonylation Methods. Ed. Laszlo Kollar. *Weinheim: Wiley-VCH, 2008*, 384 p. (in Eng.).
- [7] Suerbaev Kh. A. Metalcomplexes catalysts with phosphorcontaining ligands: Application in organic synthesis. *Saarbrücken, Germany: LAP Lambert Academic Publishing, 2011*, 312 p. (in Russ.).
- [8] Kiss G. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3435-3456 (in Eng.).
- [9] Петров Э.С. *ZH. fiz. khimii.* **1988**, 62(10), С. 2858-2868 (in Russ.).
- [10] Tshabalala T.A., Ojwach S.O., Akerman M.A. *J. Mol. Catal. A-Chemical.* **2015**, 406, 178-184 (in Eng.).
- [11] Abarca G., Brown K., Moya S.S., Bayon J.C., Aguirre P.A. *Catal. Let.* **2015**, 145(7), 1396-1402 (in Eng.).
- [12] Fini F., Beltrani M., Mancuso R., Gabriele B., Carfagna C. *Advanced Synthesis & Catalysis.* **2015**, 357(1), 177-184 (in Eng.).
- [13] Pruvost R., Boulanger J., Leger B., Ponchel A., Monflier E., Ibert M., Mortreux A., Chenal T., Sauthier M. *ChemSuschem.* **2014**, 7(11), 3157-3163 (in Eng.).
- [14] Roberts G.M., Pierce P.J., Woo L.K. *Organometallics.* **2013**, 32(6), 2033-2036 (in Eng.).
- [15] Aguirre P.A., Lagos C.A., Moya S.A., Zuniga E., Vera-Oyarce C., Sola E., Peris G., Bayon J.C. *Dalton Transactions.* **2007**, 46, 5419-5426 (in Eng.).
- [16] Cavinato G., Facchetti S., Toniolo L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 333, 180-185 (in Eng.).
- [17] Cavinato G., Toniolo L., Vavasori A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 219, 233-240 (in Eng.).
- [18] Cash D., Combs A., Dragojivic V. *Tet. Let.* **2004**, 45(6), 1143-1145 (in Eng.).
- [19] Williams B.G., Shaw M.L., Green M.J., Holzapfel C.W. *Angew Chem. Int. Ed.* **2008**, 47(3), 560-563 (in Eng.).
- [20] Yang J., Yuan YZ. *Catal. Let.* **2009**, 131(3-4), 643-648 (in Eng.).

ГЕКСЕН-1-ДИ PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ ЖҮЙЕСІ ҚАТЫСЫНДА ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛДЕУ

М. Сержан, М.К.Қайырғалиев, М. Бектасов, Н.Ж.Құдайбергенов, Н.О. Аппазов, Х.А. Суербаев

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

Тірек сөздер: гексен-1, көміртек моноксиді, этанол, гидроэтоксикарбонилдеу.

Аннотация. α-Олефиндер – мұнайхимиясы өнеркәсібінің көптонналы өнімдерінің бірі – беттік-активті заттар, синтетикалық майлар, спирттер-пластификаторлар, май қышқылдары және олардың туындыларын және полимерлі материалдар синтездеуде қолданылатын мономерлерді алуда бастапқы өнім болып табылады. α-Олефиндер негізінде алынатын бағалы, кең практикалық қолданысқа ие май қышқылдарының күрделі эфирлері болып табылады. Қазіргі таңда олефиндерден май қышқылдарының күрделі эфирлерін синтездеудің маңызды әдістерінің бірі оларды металлокомплекті катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу болып табылады. Жұмыстың мақсаты гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында құрамында промотор ретінде AlCl₃ бар PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ жүйесінің каталитикалық активтілігін зерттеу болып табылады. Бұл жүйенің көміртек моноксидінің төмен қысымында (≤ 25 атм) гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында жоғары каталитикалық активтілігі көрсетілген. Реакция сызықты және тармақталған құрылымды өнімдердің түзілуімен жүретіндігі анықталған. Процесті жүргізудің табылған оптималды жағдайларында максатты өнім шығымдары 84,6 % құрайды.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 52 – 57

INFLUENCE OF PH AND STANDARDS OF GLAUCONITE FOR ITS SORPTION OF COPPER (II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS

U.Zh. Jussipbekov, R.M. Chernyakova, R.A. Kaiynbayeva,
N.N. Kozhabekova, G.Sh. Sultanbaeva, K.E. Yermekova, E.A. Tusupkaliev

JSC «Institute of Chemical Sciences named after A.B.Bekturov», Almaty, Kazakhstan.
E-mail:ics_rk@mail.ru

Keywords: cations of copper (II), natural glauconite, adsorption, pH, glauconite weight, the degree of sorption.

Abstract. It was investigated sorption capacity of glauconite from Ualihanov field with respect to copper ions (II), depending on the pH and the weight of the sorbent (S: L) under static conditions. It is shown that the highest degree of sorption of copper is achieved when all investigated pH values in the first 10 minutes of the process. The highest degree of purification ($K_c = 99.9\%$) copper-bearing aqueous solution takes place at a pH of 4. Increasing the acidity or alkalinity of the medium ($4 < \text{pH} > 4$) reduces the sorption capacity of glauconite in relation to the cations Cu^{2+} . It was revealed that the increase of weight of sorbent is in 2-4 times (5g up to 10-20g per 100g of solution) for all tested concentrations of copper significantly increases the degree of sorption. Sorption Cu^{2+} cations from aqueous media should be carried out at pH 4 for 10-15 minutes at 20°C and the ratio S:L ratio of 20:100.

УДК 541.183

Влияние pH среды и нормы глауконита на его сорбцию меди (II) из водных растворов

У.Ж. Джусипбеков, Р.М. Чернякова, Р.А. Кайынбаева,
Н.Н. Кожобекова, Г.Ш. Султанбаева, К.Е. Ермакова, Е.А. Тусупкалиев

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

Ключевые слова: катионы меди (II), природный глауконит, сорбция, pH среды, масса глауконита, степень сорбции.

Аннотация. Исследована сорбционная способность глауконита Уалихановского месторождения по отношению к ионам меди (II) в зависимости от pH среды и массы сорбента (Т:Ж) в статических условиях. Показано, что наибольшая степень сорбции меди достигается при всех исследуемых значениях pH в первые 10 минут процесса. Наибольшая степень очистки ($K_c = 99,9\%$) медьсодержащего водного раствора имеет место при pH 4. Повышение кислотности или щелочности среды ($4 < \text{pH} > 4$) уменьшают сорбционную способность глауконита по отношению к катионам Cu^{2+} . Выявлено, что увеличение массы сорбента в 2-4 раза (с 5г до 10-20г на 100г раствора) для всех исследуемых концентраций меди существенно увеличивает степень сорбции. Сорбцию катионов Cu^{2+} из водных сред необходимо проводить при pH 4 в течение 10-15 минут при 20°C и соотношении Т: Ж равном 20:100.

Тяжелые металлы являются наиболее распространенными и опасными загрязнителями, поскольку их техногенное накопление в окружающей среде идет высокими темпами. В Казахстане накоплено более 20 млрд. т отходов производства и потребления, в том числе 6,7 млрд. т токсичных веществ. Тяжелые металлы способны мигрировать из техногенных отходов в почву, водоемы и накапливаться в растениях и живых организмах. Вследствие чего попадают в организм человека и оказывают отрицательное влияние на его здоровье. Из тяжелых металлов, таких Co , Ni ,

Cu, Cd, Hg и др., медь является наиболее распространенным металлом. Основными источниками загрязнения окружающей среды являются предприятия химической, металлургической, электроэнергетики, топливной и другие отрасли промышленности, которые вносят большой вклад в антропогенное загрязнение атмосферы медью. Кроме того медь и ее соединения поступают в атмосферу и далее аккумулируются в почвенно-растительном покрове и могут существенно различаться по формам, свойствам: по подвижности и миграционной способности, по механизмам закрепления почвенными компонентами [1, 2]. Другим значительным источником поступления меди в окружающую среду являются сточные воды, т.е. воды, использованные промышленными или коммунальными предприятиями и населением. Загрязненные медью водоемы и сточные воды подлежат глубокой очистке от катионов меди с помощью эффективных сорбционных процессов, позволяющих проводить очистку до низких концентраций загрязнителя и повторно использовать очищенную воду в замкнутых системах водооборота предприятий. В настоящее время очистка природных и сточных вод от меди является актуальной проблемой.

Проблема очистки сточных вод и водоподготовки во многом упирается в отсутствие дешевых многофункциональных сорбентов, устойчивых в процессе эксплуатации. Поиск сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью, селективностью, а также низкой стоимостью, имеет большое значение, поскольку ионный обмен занял важное место среди основных методов очистки вод, разнообразных по происхождению.

В качестве сорбентов для очистки различных сред применяются природные и синтетические материалы - глины, песок, древесина, активированные угли, силикагели, ионообменные смолы и др. сорбенты.

В настоящее время одним из наиболее эффективных методов очистки водных сред от катионов металлов является сорбционный метод с использованием природных алюмосиликатов, в том числе глауконитов. Глауконит – широко распространенный в природе минерал, месторождения которого также находятся в Республике Казахстан, например имеется перспективное Уалихановское месторождение. Перспективность использования глауконита в качестве сорбента обусловлена его адсорбционными и катионообменными свойствами, что позволяет его применять для извлечения из воды и почв различных вредных веществ. Существенными достоинствами глауконита, как и некоторых других кристаллических алюмосиликатов, проявляющих молекулярно - сорбционные и ионообменные свойства, являются: широкое распространение, доступность, дешевизна, зернистая структура, термостойкость, радиационная устойчивость, возможность путем химического и структурного модифицирования направленно изменять технологические показатели минерала. Кроме того для глауконита характерна высокая полифункциональность. Например, глауконит Тамбовской области (Россия) эффективно абсорбирует фенол и анилин [3-8], тяжелые металлы [9-11]. Существенным является то, что глауконит – экологически чистый продукт, используемый в качестве пищевой добавки для животноводства (крупный рогатый скот, свиноводство, овцеводство, птицеводство). Однако свойства глауконитов различных месторождений неодинаковы и они не всегда пригодны в качестве сорбента для очистки воды и различных сред [12]. Для их эффективного использования как сорбентов необходимо проводить исследования сорбционных свойств глауконита того или иного месторождения в зависимости от различных факторов процесса. Сорбционная способность глауконита в значительной мере зависит от соотношения исходных компонентов и pH среды.

Целью настоящей работы явилось изучение сорбционной способности глауконита Уалихановского месторождения (Республика Казахстан) по отношению к катионам меди (II) в зависимости от его нормы и кислотности среды.

Для проведения сорбционных экспериментов использовали глауконит Уалихановского месторождения Западно-Казахстанской области, с содержанием, масс. %: 51,8 SiO₂; 12,3 Al₂O₃; 1,1 FeO; 17,5 Fe₂O₃; 7,9 K₂O; 0,38 MgO; 0,9 CaO; 0,16 Na₂O; 0,3 P₂O₅.

С целью исключения влияния примесей, исследование процесса сорбции катионов двухвалентной меди глауконитом проводили в модельной системе «Cu²⁺– H₂O–глауконит». Концентрацию катионов Cu²⁺ в растворе создавали путем введения в раствор расчетного количества сульфата меди CuSO₄·5H₂O. Кислотность растворов регулировали добавлением определенного количества кислоты (0,1 н) или щелочи NaOH (0,01 моль/л) в раствор соли металла.

Выбор серной кислотой H_2SO_4 обусловлен необходимостью исключения влияния аниона на сорбционную способность глауконита по отношению к меди.

Процесс сорбции ионов меди (II) глауконитом изучали методом ограниченного объема. Для этого в конические колбы помещали навески глауконита и медьсодержащего раствора с заданной концентрацией катионов Cu^{2+} . После окончания процесса сорбции проводили разделение раствора и сорбента и определяли содержание катионов меди в фильтрате. Исходную и конечную концентрацию ионов меди в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре типа АА-7000, фирмы «Shimadzu Corporation», Япония, № А30664901456. Относительное среднеквадратическое отклонение (СКО) выходного сигнала $\leq 2\%$.

Процесс сорбции осуществляли в термостатируемом реакторе в условиях перемешивания при $20^\circ C$.

Сорбцию оценивали по изменению содержания катионов Cu^{2+} в растворе, т.е. по разности исходной и остаточной ее концентрации. Степень сорбции (извлечения) представляет собой отношение разности исходной и достигнутой к фиксированному моменту времени концентрации катиона Cu (II) к его исходному содержанию.

Исследование влияния рН среды на сорбционную способность глауконита по отношению к катионам меди (II) проводили при постоянном соотношении «глауконит (Т) : медьсодержащий раствор (Ж)» равном 10:100 в течение 20-90 минут. Исходная величина рН модельных растворов была равна 2, 4 и 8, а исходная концентрация ионов Cu^{2+} составляла $4,31 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Эффективность сорбции определяется кинетикой этого процесса. В качестве основной кинетической зависимости получали кинетическую кривую, т.е. изменение степени извлечения ионов из раствора во времени.

Анализ кривых зависимости степени от рН показал, что независимо от рН среды с увеличением времени процесса до 10 минут степень очистки раствора (сорбции меди) резко увеличивается, затем несколько снижается и свыше 40 мин остается практически постоянной (рисунок). Например, степень сорбции меди из раствора с рН 8 за 5 мин процесса составляет 67,0%, за 10 мин – 74,8%, за 40 мин – 64,4% и за 90 мин – 64,2% (кривая 3).

Как видно из рисунка наименьшая степень сорбции меди (II) наблюдается в щелочной среде (рН 8). Так, за 10 мин процесса из медьсодержащего раствора с рН 8 глауконитом сорбируется 74,8% катионов Cu^{2+} (кривая 3), с рН 4 - 99,9% (кривая 1) и с рН 2 – 94,8% (кривая 2).

Известно, что в щелочной среде при достижении некоторой критической величины водородного показателя очищаемой водной среды, так называемой рН гидратообразования, протекает процесс, описываемый ниже приведенными реакциями [13]:

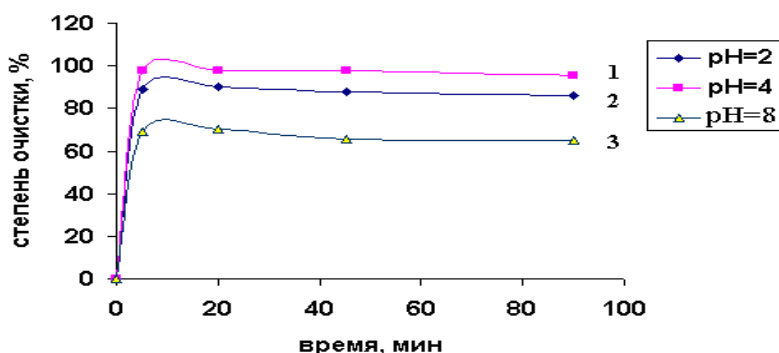


Рисунок – Зависимость степени сорбции меди (II) от рН среды

Образование в исследуемой системе гидроксида меди уменьшает степень очистки медьсодержащего водного раствора природным глауконитом. В исследуемой модельной щелочной системе « Cu^{2+} - H_2O - OH^- - глауконит», где рН равная 8 создается раствором щелочи без участия серной кислоты, отсутствует гидролизующий анион. Согласно работам [11, 15] отсутствие

гидролизующего аниона сильной кислоты, в данном случае аниона SO_4^{2-} , приводит к гидролизу катионов меди (II). Этот процесс реализуется по реакции:



Поскольку в щелочной среде степень сорбции меди значительно меньше, чем в кислых средах, то глауконит, по-видимому будет сорбировать в большей мере простые катионы меди (Cu^{2+}) и в меньшей мере гидролизованные катионы $[\text{CuOH}]^+$.

Повышение кислотности медьсодержащей водной среды, создаваемой серной кислотой, приводит к росту сорбционной способности глауконита по отношению к меди, по сравнению со щелочной средой. Например, степень сорбции ионов Cu^{2+} за 5 минут из раствора с pH 4 достигает 99,6%, с pH 2 – 88,1%, а с pH 8 – 67,0%. Увеличение сорбционной способности глауконита по отношению к катионам Cu^{2+} в кислой среде обусловлено тем, что в исследуемой системе кислотность среды повышается серной кислотой, т.е. создается модельная система « Cu^{2+} - H_2O - SO_4^{2-} - глауконит». В такой системе присутствует гидролизующийся анион сильной кислоты (SO_4^{2-}), который подавляет гидролиз катионов меди (реакция 3) [11, 15]. Поэтому в исследуемой системе будут преобладать простые катионы меди (Cu^{2+}) по сравнению со системой, в которой pH создается раствором щелочи, « Cu^{2+} - H_2O - OH^- - глауконит». По-видимому, сорбционная способность цеолита по отношению к простым катионам Cu^{2+} более высокая, чем к гидролизованным $[\text{CuOH}]^+$ катионам.

Следует отметить, что наибольшая степень сорбции катионов меди (II) имеет место при pH 4. Так, за 5 минут процесса в более кислой (pH 2) среде степень сорбции меньше на 11,5% по сравнению со степенью сорбции в слабокислой (pH 4) среде. Данная закономерность сохраняется во всем исследуемом интервале времени. Возможно, что в сильнокислой среде (pH 2) происходит образование основных и гидратированных солей меди. В последнем случае в роли дополнительных внутрисферных лигандов выступает молекула воды, а катионы меди имеют вид: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ или $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Образование таких соединений будет отрицательно влиять на сорбционную способность глауконита. То есть при pH 4 в системе создаются условия предотвращения образования и гидратированных солей меди и гидроксидных осадков.

Исследование влияния массы сорбента на сорбционную способность глауконита по отношению к ионам Cu^{2+} проводили при постоянном pH 4 и 20 минутах процесса. Массу сорбента меняли от 5 до 30г на 100г медьсодержащего раствора. При этом сорбцию меди глауконитом исследовали в низкоконтрированных ($4,31 \cdot 10^{-3}$ мг/л) и более концентрированных ($20,77 \cdot 10^{-3}$ мг/л) по содержанию меди растворах.

Результаты процесса сорбции Cu^{2+} при различных соотношениях глауконита из медьсодержащего раствора представлены в таблице. Как видно из полученных данных, с увеличением соотношения Т:Ж (массы сорбента) происходит снижение остаточного содержания меди в очищаемых растворах независимо от ее концентрации в них.

Таблица 1 - Влияние нормы глауконита на степень сорбции меди. T=20°C. τ=20 мин. pH 4.

Соотношение Т:Ж	Остаточное содержание Cu^{2+} , мг/л	Степень сорбции Cu^{2+} , %
$C_{\text{Cu}^{2+}}=4,31 \cdot 10^{-3}$ мг/л		
5:100	0,432	87,98
10:100	0,121	95,19
20:100	0,042	97,02
30:100	0,004	97,91
$C_{\text{Cu}^{2+}}=20,77 \cdot 10^{-3}$ мг/л		
5:100	0,907	93,62
10:100	0,218	96,95
20:100	0,091	97,56
30:100	0,002	97,99

Независимо от концентрации меди увеличение массы сорбента в 2 раза (с 5г до 10г на 100г раствора) заметно увеличивает степень сорбции. Причем, в растворах с низкой концентрацией ($4,31 \cdot 10^{-3}$ мг/л) степень сорбции возрастает в 1,10 раза, а в концентрированных по меди растворах

($20,77 \cdot 10^{-3}$ мг/л) – в 1,03 раза. В модельных растворах, содержащих в 4,8 раза меньше катионов меди, степень сорбции повышается медленнее по сравнению с менее концентрированными по меди растворами. Причем, при использовании в сорбционных процессах концентрированных по меди растворов ($20,77 \cdot 10^{-3}$ мг/л) степень сорбции высокая уже при соотношении 5:100 и достигает 93,62%, в то время как при низкой ее концентрации ($4,31 \cdot 10^{-3}$ мг/л) она равна 87,98%. Столь существенное различие нельзя объяснить ошибкой эксперимента, тем более что дальнейший рост массы глауконита способствует, хотя и незначительному, повышению степени сорбции меди. Это обусловлено увеличением удельной поверхности сорбента.

Таким образом, анализ полученных результатов показал, что глауконит проявляет высокие сорбционные свойства к катионам меди (II) и извлекает в определенных условиях 99,9% Cu^{2+} . Установлено, что наибольшую сорбционную способность по отношению к ионам меди глауконит проявляет при pH 4. Повышение кислотности (pH < 4) или щелочности (pH > 4) водной среды уменьшает степень сорбции ионов Cu^{2+} в первом случае за счет подавления реакции гидролиза катионов меди до образования гидролизованых ионов $[\text{CuOH}]^+$, а во-втором - вследствие инициирования данного процесса. Выявлено, что увеличение массы сорбента в 2 раза (с 5г до 10-20г на 100г раствора) для всех исследуемых концентраций меди существенно увеличивает степень сорбции. В модельных растворах, содержащих в 4,8 раза меньшую концентрацию катионов меди, степень сорбции повышается медленнее по сравнению с менее концентрированными по меди растворами. Сорбцию катионов Cu^{2+} из водных сред необходимо проводить при pH 4 в течение 10-15 минут при 20°C и соотношении Т: равном 20:100.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Репницына О. Н., Попова Л. Ф. Трансформация подвижных форм меди в сезоннопромерзающих почвах города Архангельска// Арктика и Север. 2012. № 9. - С. 1- 15.
- [2] ГОСТ Р 50686–94 «Почвы. Определение подвижных соединений меди по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО». Из-во Стандартов, М.: 1994, 13с.
- [3] Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И., Румянцев Ф.А. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области //Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 121-126.
- [4] Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом //Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 4. С. 500-505.
- [5] Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И. Извлечение ионов меди и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области//Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 6. С. 930-937.
- [6] Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Влияние pH на извлечение фенола в проточном растворе глауконитом ГБРТО и его фракциями //Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 256-263.
- [7] Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Сорбция фенола глауконитом ГБРТО из его разбавленных растворов //Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 5. С. 673- 673.
- [8] Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Регенерация глауконита, сорбирующего фенол из модельных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 3. С. 465-470.
- [9] Вигдорович В.И., Богданова Е.Л., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В. Влияние pH на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II), меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 6. С. 913-921.
- [10] Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Протасов А.С. Сорбционная очистка растворов от катионов Pb (II) концентратом глауконита ГБМТО // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 3. С. 393-400.
- [11] Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Протасов А.С. Сорбционная очистка проточных растворов от меди (II) концентратом глауконита ГБМТО // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 4. С. 442-448.
- [12] Николаева И. В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава /Сб. научн. тр. «Проблемы общей и региональной геологии» -Новосибирск: ИБЦ ИНГТ СО РАН. -1971. – 366с.
- [13] Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Субочева Е.С., Протасов А.С. Влияние pH, концентрации индифферентного электролита и природы катиона Си (II) на их сорбцию концентратом глауконита ГБМТО//Вестник ТГУ. 2013. – Т.18. – вып. 1. – С. 397-400.

REFERENCES

- [1] Repnitsyna O.N., Popova L.F. Transformation of mobile forms of copper in soils of Arkhangelsk SEASONALLY. Arctic and North. 2012. N 9. P. 1- 15.

- [2] GOST 50686-94 "Soils. Determination of mobile compounds of copper by the method Krupsk and Alexandrova in CINAO modification. " Because of Standards, M.: 1994. 13p.
- [3] Vigdorovich V.I., Tsygankov L.E., Nikolenko D.V., Akulov A.I. Rummyantsev F.A. The adsorption capacity of glauconite Bondarsky district Tambov region. Sorption and chromatographic processes. 2010, Vol. 10, № 1. P.121-126.
- [4] Vigdorovich V.I., Tsygankov L.E., Akulov A.I. Removing phenol from aqueous solutions glauconite. Sorption and chromatographic processes. 2010, Vol. 10, № 4. P. 500-505.
- [5] Vigdorovich V.I., Tsygankov L.E., Nikolenko D.V., Akulov A.I. Extracting copper ions and phenol in a flowing solution glauconite Bondarsky district Tambov region. Sorption and chromatographic processes. 2010. Vol. 10, № 6. P. 930-937.
- [6] Vigdorovich V.I., Tsygankov L.E., Akulov A.I. Effect of pH on the extraction of phenol in a flowing solution glauconite GBRTO and its fractions. Sorption and chromatographic processes. 2011. Vol. 11, № 2. P. 256-263.
- [7] Vigdorovich V.I., Tsygankov L.E., Akulov A.I. Sorption of Phenol glauconite GBRTO of its dilute solutions. Sorption and chromatographic processes. 2011. Vol. 11, № 5. P. 673- 673.
- [8] Vigdorovich V.I., Tsygankov L.E., Akulov A.I. Regeneration glauconite adsorbed phenol from model solutions. Sorption and chromatographic processes. 2012. Vol. 12, № 3. P. 465-470.
- [9] Vigdorovich V.I., Bogdanova E.L., Tsygankov L.E., Nikolenko D.V. Effect of pH on the sorption glauconite GBRTO iron ions (II), copper (II) and Pb (II) from dilute solutions. Sorption and chromatographic processes. 2011. Vol. 11, № 6. P. 913-921.
- [10] Vigdorovich V.I., Tsygankov L.E., Nikolenko D.V., Protasov A.S. Sorption cleaning solutions from the cations Pb (II) of glauconite concentrate GBMTO. Sorption and Chromatographic processes. 2013. Vol. 13, № 3. P. 393-400.
- [11] Vigdorovich VI Tsygankov LE, Nikolenko DV, AS Protasov Sorption cleaning solutions flow from the copper (II) of glauconite concentrate GBMTO // Sorption and chromatographic processes. 2013. Vol. 13, № 4. P. 442-448.
- [12] Nikolaeva IV glauconite group minerals and evolution of their chemical composition / Coll. Scien. tr. "Problems of general and regional geology" -Novosibirsk: ILC IPGG SB RAS., 1971. 366 p.
- [13] Vigdorovich V.I., Tsygankov L.Y., Nikolenko D.V., Subocheva E.S., Protasov A.S. Effect of pH, concentration of supporting electrolyte and the nature of the cation Cu (II) on their sorption glauconite concentrate GBMTO. Vestnik TSU. 2013. 18. Vol. 1. P. 397-400.

СУЛЫ ЕРІТІНДІДЕГІ МЫС (II) СОРБЦИЯСЫНА ОРТАНЫҢ РН МЕН ГЛАУКОНИТТІҢ НОРМАЛАРЫ ӘСЕРІ

Ө.Ж. Жүсіпбеков, Р.М. Чернякова, Р.Ә. Қайыңбаева, Н.Н. Қожабекова,
Г.Ш. Сұлтанбаева, К.Е. Ермакова, Е.А. Түсіпқалиев

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

Түйін сөздер: мыс (II) катиондары, табиғи глауконит, сорбция, ортаның рН, глаукониттің массасы, сорбциялау дәрежесі

Аннотация. Жұмыста глауконитпен мыс (II) иондары сорбциясы үрдісі зерттелген. Зерттеу нәтижелері мыстың неғұрлым жоғары сорбциясы үрдістің бастапқы 10 минутында рН-тың барлық зерттеу аймақтарында байқалатыны анықталды. Мыс құрамды ерітіндінің рН 4 болғанда, тазартудың жоғары дәрежесі ($K_c = 99,9\%$) орын алады. Сондықтан да сулы ортадағы Cu^{2+} катиондары сорбциясын 10-15 минут ішінде және оның рН 4 кезінде, $20^\circ C$ аралығында, Қ: С қатынасы 20:100 арақатынасында жүргізген тиімді.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 58 – 63

UDC 541.183

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF EPOXY AND CARBON NANOMATERIALS

B. K. Dinistanova, M.A. Bijsenbaev, N. Otarova, Z.A. Mansurov

Kazakh National University after al Farabi, Almaty

Dinistanova@mail.ru, Bijsenbaev@mail.ru, Nurzhamal_15@mail.ru, zulhayr.mansurov@kaznu.kz

Keywords: Carbon nanomaterials, polymer, composite materials, epoxy, the modification.

Abstract. In the submitted article physical and chemical basics of receiving composite materials on the basis of epoxy of carbon nanotubes are covered. During work nanomaterials have been synthesized carbon and modified by acid solutions for increase of interaction with an epoxy matrix. In work have been used the industrial epoxy ED-20 pitch containing 18% of epoxy groups and a hardener polyethylenepolyamine. The technique of introduction of nanomaterials to an epoxy matrix has been developed and optimum structures polymer - composite materials are defined. For the purpose of increase in wettability and chemical interaction of carbon with a matrix processing of carbon nanomaterials has been carried out by solutions of nitric acid. The surface of the samples modified by nitric acid is studied by an IR-spectroscopy method with Fourier transformation. Nature of distribution of carbon nanotubes in nanocomposites with the unmodified and modified nanomaterials was estimated by PEM method. Influences of carbon nanomaterials are studied.

Thus, possibilities of use of the nanomaterials synthesized by a pyrolytic method, as the modifier are investigated during creation of new composite materials on the basis of epoxy and the carbon reinforcing filler. However, despite the small maintenance of a filler, at such systems increase in conductivity, increase of durability, improvement of some other properties is observed. It is established that introduction as fillers of the carbon nanomaterials processed by nitric acid leads to increase of a breaking point at a bend for 28%, at compression for 38%.

It is shown that the hardly combustibility of composite materials increases with increase in amount of the entered nanomaterials. The epoxy filled with 3,0% of nanomaterials had the greatest resistance to ignition, at the same time the oxygen index of composite material has increased from 18,4 to 40,8%.

УДК 541.183

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Б.К. Динистанова, М.А. Бийсенбаев, Н. Отарова, З.А. Мансуров

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы

Ключевые слова: Углеродные наноматериалы, полимер, композиционные материалы, эпоксидная смола, модификация.

Аннотация. В представленной статье рассмотрены физико-химические основы получения композиционных материалов на основе эпоксидной смолы углеродных нанотрубок. В ходе работы были синтезированы углеродных наноматериалы и модифицированы кислотными растворами для повышения взаимодействия с эпоксидной матрицей. С целью увеличения смачиваемости и химического взаимодействия углерода с матрицей была проведена обработка углеродных наноматериалов растворами азотной кислоты. Поверхность образцов, модифицированных азотной кислотой, изучена методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Характер распределения углеродных нанотрубок в

нанокompозитах с немодифицированными и модифицированными наноматериалами оценивали методом ПЭМ. Изучены влияния углеродных наноматериалов.

Таким образом, установлено, что введение в качестве наполнителей углеродных наноматериалов обработанных азотной кислотой приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе на 28 %, при сжатии на 38 %.

Показано, что трудносгораемость композиционных материалов возрастает с увеличением количества вводимых наноматериалов. Наибольшую стойкость к возгоранию имела эпоксидная смола, наполненная 3,0 % наноматериалов, при этом кислородный индекс композиционного материала увеличился от 18,4 до 40,8 %.

Введение

Эпоксидные полимеры отличаются высокими статической и ударной прочностью, твердостью и износостойкостью [1-3]. Они характеризуются значительной температуро- и теплоёмкостью. Твердые поверхности многих веществ образует с эпоксидными полимерами прочные адгезионные связи. Все это определяет их использование в качестве клеев, лакокрасочных материалов и покрытий [3-7]. Особое место занимает композиционные, в том числе волокнистые материалы. В основном это высоконаполненные армированные пластики, несущими элементами которых служат высокомодульные и высокопрочные волокна [8-16].

Многообразие углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон, широкий диапазон их свойств и почти неограниченные возможности модифицирования позволяют говорить о них как об основе принципиально нового поколения материалов. Введение новых углеродных материалов в состав эпоксидной матрицы позволяет не только повысить механические свойства, но и значительно улучшить электрофизические свойства и термоокислительную стабильность композитов [17-21].

Методы исследования

Эпоксидные композиции готовили при следующем соотношении компонентов, масс.ч.: ЭД-20 – 90 и отвердитель ПЭПА – 10, что соответствовало стехиометрическому соотношению эпоксидных и аминных групп. Процесс модификации проводили следующим образом: в подогретую до 50 °С смолу марки ЭД-20 вводили обработанные 17 % азотной кислотой углеродные наноматериалы (УНМ) и тщательно перемешивали до получения однородной смеси. Затем в полученную однородную смесь вводили ПЭПА и перемешивали. Наполнитель вводился в количестве 0,1, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0 масс. %. Полученную композицию выливали в цилиндрические формы из фторопласта диаметром 7 и высотой 10 мм для отверждения. Режим отверждения: при температуре 60 °С – 30 мин.

Пределы прочности при сжатии, при изгибе и при разрыве вычисляли как среднеарифметическое значение испытаний трех образцов. Испытания проводились на универсальной электронной испытательной установке с компьютерным управлением WDW-50E.

Результаты и обсуждения

Нами были были приготовлены образцы эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной ПЭПА, и полимер-композиционных материалов, модифицированных различными количествами УНМ. Наполнение полимеров - один из основных способов создания полимерных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Обработка водными растворами азотной кислоты поверхности армирующих УНМ проводилась при температуре 90 °С в течение 2 часов. По истечении времени активации растворы отделялись от УНМ фильтрацией через бумажный фильтр, промывались дистиллированной водой. Отмытые образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С.

Поверхность образцов, модифицированных азотной кислотой, изучена методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (рисунок 1). ИК-спектры образцов показывают образование карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп. В ИК-спектрах образцов наблюдаются характеристические полосы поглощения C=O (1730,00 см⁻¹), C–O (1270,00 см⁻¹), C–OH (1120,00 см⁻¹), COO⁻ (1380 см⁻¹), Ag –COO –Ag (1270 см⁻¹). А также на спектрах образцов наблюдаются полосы 1560-1600 см⁻¹, относящиеся к колебаниям C=C ароматических колец.

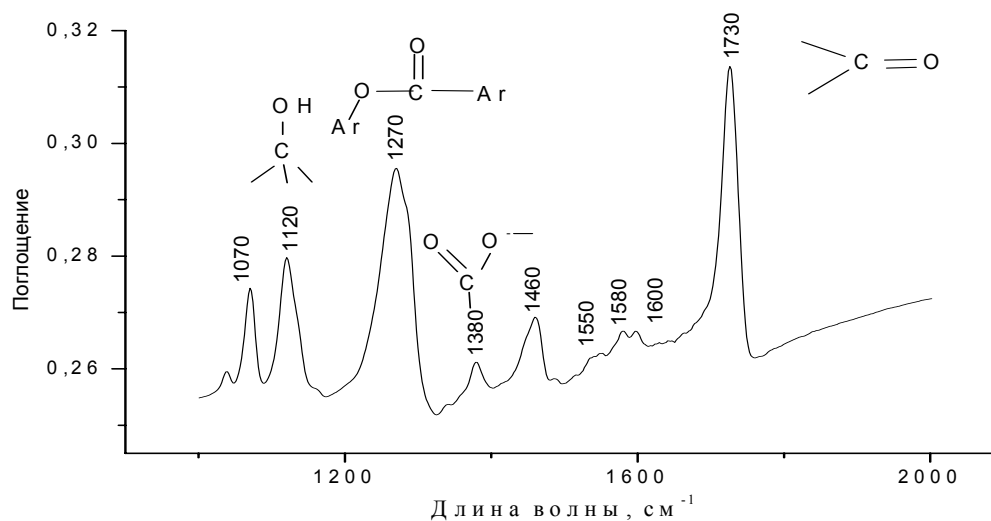


Рисунок 1 - ИК-спектр модифицированных углеродных наноматериалов

Характер распределения МУНТ в нанокompозитах с немодифицированными и модифицированными УНМ оценивали методом ПЭМ (рисунок 2).

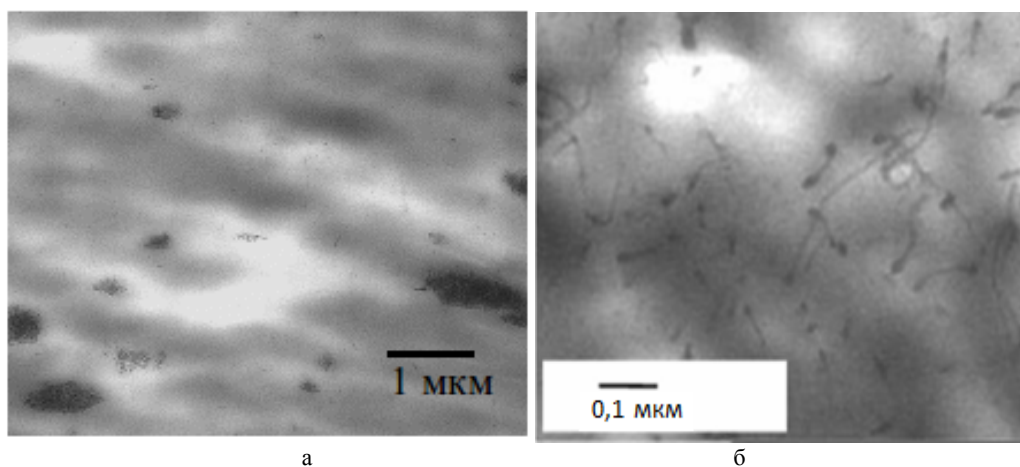


Рисунок 2 - ПЭМ фотографии нанокompозитов ЭС/УНМ:
а – немодифицированные УНМ, б-модифицированные УНМ

Были исследованы прочностные свойства разных по составу композиционных материалов. В качестве добавок применялись УНМ-АК – УНМ обработанные азотной кислотой, УНМ-БР – УНМ обработанные парами брома, УНМ-НО- необработанные УНМ. Наибольшее усиление полимеров наблюдаются при модифицировании полимеров УНМ обработанными растворами азотной кислоты (Рисунок 3).



Рисунок 3 - Зависимость предела прочности при сжатии образцов ПКМ от содержания добавок углеродных наноматериалов: УНМ-АК – УНМ обработанные с азотной кислотой, УНМ-БР – УНМ обработанные парами брома, УНМ-НО- необработанные УНМ

Обладая комплексом положительных свойств, эпоксидные смолы имеют существенные недостатки – высокие горючесть и жесткость. Введение наноструктур в ПКМ позволяет повысить прочность образующегося кокса. Быстрое создание закоксованного поверхностного слоя, имеющего хорошую адгезию к основной массе материала, препятствует при воздействии одного и того же огневого источника развитию процесса горения (таблица 1).

Таблица 1 - Показатели горючести наполненных эпоксидных композиций, отвержденных ПЭПА (10 масс.ч.)

Состав материала, на 100 масс. ч. ЭД-20	Кислородный индекс КИ, %
ЭД-20	18,4
ЭД-20 + 0,1 % УНМ	19,6
ЭД-20 + 0,5 % УНМ	23,9
ЭД-20 + 1,0 % УНМ	27,8
ЭД-20 + 2,0 % УНМ	35,3
ЭД-20 + 3,0 % УНМ	40,8

Таким образом, исследованы возможности использования УНМ, синтезированных пиролитическим методом, в качестве модификатора при создании новых ПКМ на основе эпоксидной смолы и углеродного армирующего наполнителя.

Выводы

1. Была разработана методика введения наноматериалов в эпоксидную матрицу и определены оптимальные составы полимер-композиционных материалов;
2. Установлено, что введение в качестве наполнителей УНМ обработанных азотной кислотой приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе на 28 %, при сжатии на 38 %;
3. Наибольшую стойкость к возгоранию имела эпоксидная смола, наполненная 3,0 % УНМ, при этом кислородный индекс композиционного материала увеличился от 18,4 до 40,8 %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Асеева Р.М., Заиков. Г.Е. Горение полимерных материалов: учебник -М. : Химия, – 1981. – 280 с.
- [2] М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие– СПб.: Профессия, 2008. – 560с.
- [3] Под ред. А.Н. Праведникова. Полимерные материалы с пониженной горючестью. – М.: Химия, 1986. – 224 с.

- [4] Brent Кэри, К. Прабир Патра, Г. Глаура Сильва. Наблюдение динамического деформационного упрочнения в полимерных нанокompозитах. *ACS Nano*, 2011, 5 (4), с 2715-2722.
- [5] Фиалков А.С. Углерод: межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
- [6] Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. - Алматы: «XXI век», 2001. – 180 с.
- [7] Зубов Н.Г. Н.А. Щербина, Т.П. Устинова. Перспективные армирующие системы для эпоксидных композитов технического назначения. *технол. ин-т Саратов. гос. техн. ун-та.-Энгельс*, 2010.-10с.
- [8] Берлин А.А. Углеродные волокна и углекомпозиы. - М.: Мир, 1988. – 331 с.
- [9] Зубова Н.Г. Т.П. Устинова. Изучение влияния модифицированных ПАН-волокон на процесс отверждения эпоксидного связующего. *Вестник Саратовского государственного технического университета.-2011.-№4.-вып. 1.-С.108-111.*
- [10] Баннов А.Г., Варенцов В.К., Чуканов И.С., Городилова Е.В., Кувшинов Г.Г. Сравнительный анализ способов окислительной модификации углеродных нановолокон // *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. №2. С. 1-9.
- [11] А.В. Макунин, К.Е. Бачурин, Е.А. Воробьева, А.А. Сердюков, М.А. Тимофеев, Н.Г. Чеченин. Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами. *Физика и химия обработки материалов*, 2011, №4, с. 66-70.
- [12] А.В. Макунин, Н.Г. Чеченин, А.А. Сердюков, К.Е. Бачурин, Е.А. Воробьева. Технологические аспекты синтеза наноструктур электродуговым и газопиролитическим методами. *Физика и химия обработки материалов*, 2010, №6, с. 38-41.
- [13] Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – Т. 6, № 1. – С. 56-63.
- [14] Французов В.К., Петрусенко А.П., Пешнев Б.В., Лапидус А.Л. Волокнистый углерод и области его технического применения. // *Химия твердого топлива*. - 2000. - № 2. - С.52-66.
- [15] Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. – М.: Химия, 1976. - С. 120-134.
- [16] Пул Ч. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
- [17] А.В. Макунин, К.Е. Бачурин, Е.А. Воробьева, А.А. Сердюков, М.А. Тимофеев, Н.Г. Чеченин. Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами. *Физика и химия обработки материалов*, 2011, №4, с. 66-70.
- [18] Углов В.В., Кулешов А.К., Самцов М.П., Деменшенок А.Н. Термическая стабильность углеродных композиционных покрытий // *Физика и химия обработки материалов*. - 2001. - № 1. - С. 55-60.
- [19] Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. - М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
- [20] Мансурова Р.М., Мансуров З.А. Углеродные композиции, содержащие // *Труды на электротехнических и электронных материалов*. - 2001. - №2. - С. 5-15.
- [21] Мамедов А.А., Котов Н.А., Плато М., Гульди Д.М. Молекулярный дизайн сильных одностенных углеродных нанотрубок / полиэлектролита многослойных композитов . - 200. - С. 190-194.

REFERENCES

- [1] Aseeva R.M., Zaikov G.E. Burning plastics textbook. M: *Chemistry*, **1981**, 280 p. (in Russ.).
- [2] M.L. Kerber, V. Vinogradov, G. Golovkin, etc, ed. A.A. Berlin. Polymeric composites: structure, properties, technology: the manual. SPb.: *Occupation*, **2008**. 560с. (in Russ.).
- [3] Ed. A.N. Pravednikova. Polymer materials with low flammability, M.: *Chemistry*, **1986**. 224 p. (in Russ.).
- [4] Brent Carey, K. Prabir Patra, G. Glaura Silva. Observation of dynamic strain hardening in polymer nanocomposites. *ACS Nano*, **2011**, 5 (4), pp 2715-2722. (in Eng.).
- [5] Fialkov A.S. Carbon: interlayer compounds and composites on its basis. - М.: *Aspekt Press*, **1997**. 718 p. (in Russ.).
- [6] R.M. Mansurov Physical and chemical bases of synthesis of carbon-containing compositions. Алматы: "XXI Century", **2001**. 180 p. (in Russ.).
- [7] N.G. Zubov, N.A. Shcherbina, T.P. Ustinova, . tehnol. Inst Sarat. state. tehn. University ta. *Engels*, **2010**, 10 p.
- [8] A.A. Berlin Carbon fiber and uglekompozity. М.: *Mir*, **1988**. - 331 p. (in Russ.).
- [9] N.G. Zubov, T.P. Ustinova. The influence of the modified PAN fiber on the process of curing epoxy adhesive. *Bulletin of Saratov State Technical University*.-**2011**. №4. no. 1.-S.108-111. (in Russ.).
- [10] Bannov A.G., Varentsov V.K., Chukanov I.S., Gorodilova E.V., Jars G.G. Comparative analysis of the oxidative modification of carbon nanofibers. *Physical chemistry and surface protection materials*. **2012**. Т. 48. №2. Pp 1-9. (in Russ.).
- [11] A.V. Makunin, K.E. Bachurin, E.A. Vorobyov, A.A. Serdyukov, M.A. Timofeev, N.G. Chechenin. Morphological differences in the structure of carbon nanostructures synthesized by different methods *physics and chemistry of materials processing*, **2011**, №4, p. 66-70. (in Russ.).

- [12] A.V. Makunin, N.G. Chechenin, A.A. Serdyukov, K.E. Bachurin, E.A. Vorobyov. Technological aspects of the synthesis of nanostructures and gazopiroliticheskim arc methods. *The physics and chemistry of materials processing*, **2010**, №6, p. 38-41. (in Russ.).
- [13] Yezhov J.K. Poverhnostnye Nanostructures - the prospects for the synthesis and use of. *Soros Educational Journal*. **2000**. T. 6, number 1. S. 56-63. (in Russ.).
- [14] Francuzov V.K., Petrusenko A.P., Successfully B.V., Lapius A.L. The fibrous carbon and its technical application area. *Solid Fuel Chemistry*. **2000**. № 2. S.52-66. (in Eng.).
- [15] Butyrin G.M. Highly porous carbon materials. M.: *Chemistry*, **1976**. 120-134. (in Russ.).
- [16] C. Poole Nanotechnology. M.: *Technosphere*, **2006**. 336 p. (in Russ.).
- [17] A.V.Makunin, K.E.Bachurin, E.A.Vorobeveva, A.A.Serdyukov, M.A.Timofeev, *N.G.Chechenin physics and chemistry of materials processing*, **2011**, №4, p. 66-70. (in Russ.).
- [18] Points V.V., Kuleshov A., Male M.P., A.N. Demenschenok. *The physics and chemistry of materials processing*. **2001**. № 1. S. 55-60. (in Russ.).
- [19] Brandon D., Kaplan U. The microstructure of materials. Methods of research and monitoring. M.: *Technosphere*, **2004**. 384 p. (in Eng.).
- [20] Mansurova R.M., Mansurov Z.A. Carbon compositions comprising. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. **2001**. - №2. - P. 5-15. (in Russ.).
- [21] Mamedov A.A., Kotov N.A., Prato M., Guldi D.M. Molecular Design of strong single-wall carbon nanotube / polyelectrolyte multilayer composites **2002**. -P. 190-194. (in Eng.).

**ЭПОКСИДТІ ШАЙЫР ЖӘНЕ КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАР
НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР**

Б.Қ. Діністанова, М.А. Бийсенбаев, Отарова Н., З.А. Мансұров

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы

Кілт сөздер: Көміртекті наноматериалдар, полимер, композиттік материалдар, эпоксидті шайыр, түрлендіру.

Аннотация. Ұсынылған мақалада эпоксидті шайыр мен көмтекті наноматериалда негізіндегі композициялық материалдарды алудың физика-химиялық негіздері қарастырылған. Жұмыс барысында көміртекті наноматериалдар алынды және эпоксидті матрицамен әрекетесуін арттыру үшін әртүрлі қышқыл реагенттермен түрлендірілді. Наноматериалдарды эпоксидті матрицаға енгізу әдістемесі жасалды және композиттердің оптималды құрамдары анықталды. Көміртекті материалдардың полимер-композициялық материалдардың механикалық қасиеттеріне әсері зерттелді.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 64 – 68

UDC 547.312

SYNTHESIS OF AMINO ALCOHOL ALIPHATIC AND HETEROCYCLIC SERIES AND THEIR DERIVATIVES

M.A. Dyusebaeva

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

moldyr.dyusebaeva@kaznu.kz

Key words: diethylamine, morpholine, piperidine, alkylation reaction, amino alcohols, chlorohydrin, biological activity

Abstract. The amino alcohols have great practical value, and they are much interesting as potential biologically active compounds, as determined by existing data about their valuable pharmacological properties. This is a continuation and development of research on the development of available preparative methods for the synthesis of amino alcohols and their derivatives. As a result of the alkylation reaction of aliphatic and heterocyclic amines (piperidine and methylamine) with ethylene chlorohydrin were synthesized aminoalcohols (I, II) with high yields (83-89%). Interaction of synthesized alcohols (I, II) with epichlorohydrin in the presence of boron trifluoride etherate led to chlorohydrins (III, IV). As a result of cyclization of chlorohydrins (III, IV) in an alkaline environment were obtained NN-diethyl-2- (oxirane-2-ylmethoxy) ethanamine (V) and 1- (2-oxiran-2-ylmethoxy) ethyl) piperidine (VI). They contain the oxirane ring in the structure and this is interesting in the study of biological activity of the compounds. Disclosure of the oxirane ring and the introduction to molecule of the compounds (V, VI) an additional amine moiety led to 1-(2-(diethylamino)ethoxy)-3-(piperidine-1-yl)propane-2-ol (VII), 1-(diethylamino)-3-(2-(piperidine-1-yl) ethoxy)propane-2-ol (VIII) and 1- (2-morpholinoethoxy)-3-(piperidine-1-yl) propane-2-ol (IX). The structure of the synthesized compounds was confirmed by IR and NMR spectra and elemental analysis. The synthesized compounds are interesting for further study of the biological activity.

УДК 547.312

СИНТЕЗ АМИНОСПИРТОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

М.А. Дюсебаева

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы

Ключевые слова: диэтиламин, морфолин, пиперидин, реакция алкилирования, аминоспирты, хлоргидрины, биологическая активность.

Аннотация. Аминоспирты имеют большое практическое значение и представляют значительный интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений, что определяется уже имеющимися на сегодняшний день данными об их ценных фармакологических свойствах. Настоящая работа является продолжением и развитием исследований по разработке доступных препаративных методов синтеза аминоспиртов и их производных. В результате реакции алкилирования этиленхлоргидрином аминов алифатического и гетероциклического ряда (диэтиламин и пиперидин) осуществлен синтез аминоспиртов (I, II) с высокими выходами (83-89%). Взаимодействие синтезированных спиртов (I, II) с эпихлоргидрином в присутствии эфирата трехфтористого бора привело к хлоргидринам (III, IV). В результате циклизации хлоргидринов (III, IV) в щелочной среде синтезированы NN-диэтил-2-(оксиран-2-илметокси)этанамин (V) и 1-(2-оксиран-2-илметокси)этил)пиперидин (VI), содержащие в своей структуре оксирановый цикл, что

представляет интерес при изучении биологической активности соединений. Раскрытие оксиранового цикла, а также введение в молекулы соединений (V, VI) дополнительного фрагмента амина привело к 1-(2-(диэтиламино)этоксипропан-2-ил)пропан-2-олу (VII), 1-(диэтиламино)-3-(2-(пиперидин-1-ил)этоксипропан-2-ил)пропан-2-олу (VIII) и 1-(2-морфолиноэтоксипропан-2-ил)пропан-2-олу (IX). Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК-, ПМР спектров и данных элементного анализа. Синтезированные соединения представляют интерес для дальнейшего исследования биологической активности.

Введение. Активное изучение химии аминспиртов определяется особым вниманием к этой группе соединений, которые широко используют для конструирования сложных природных и ценных синтетически активных соединений [1].

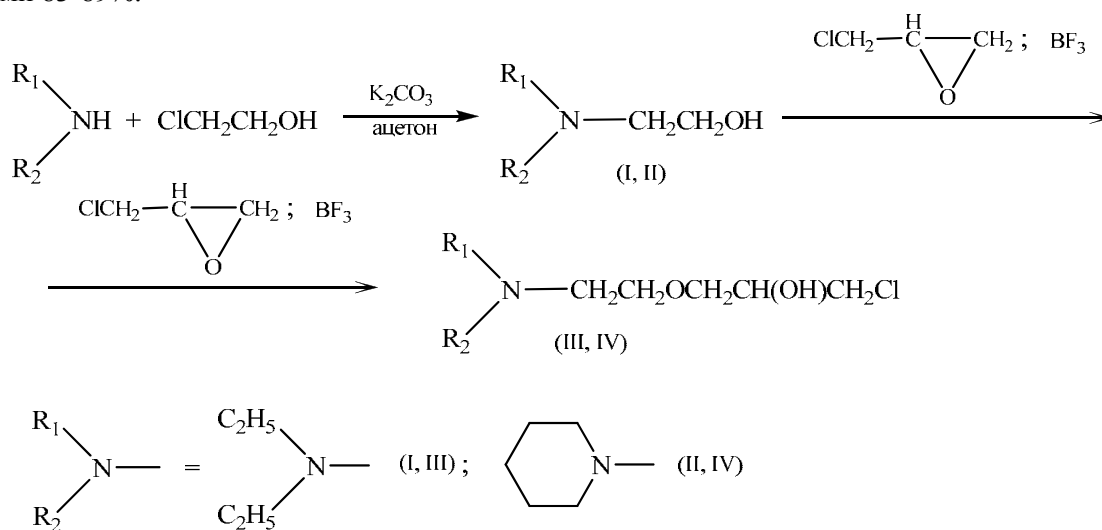
Большое количество синтетических молекул, используемых в качестве лекарств или фармакологических агентов, содержит аминспиртовый фрагмент. Наличие такого фрагмента и его абсолютная конфигурация играют существенную роль в проявлении биологической активности молекулы. Известно, что число действующих лекарств включены как сами аминспирты, так и их производные по амино- и гидроксильным группам, проявляющие разнообразную биологическую активность – димедрол, адrenalин, новокаин, левомецитин и другие [2].

Также известен дополнительный важный аспект биологического действия аминспиртов и оксиранов, базовых реагентов для их получения – их бесспорное участие в метаболизме канцерогенов; полициклические олефины в живых организмах под действием ферментов трансформируются в оксираны, последние далее подвергаются раскрытию эпоксидного цикла при взаимодействии с азотсодержащими фрагментами белковых молекул [3].

Несмотря на большое число исследований, посвященных поиску перспективных лекарственных средств, и на значительное количество препаратов, применяемых в медицинской практике, поиск новых потенциально активных соединений по-прежнему актуален. Одним из наиболее рациональных подходов к поиску новых перспективных соединений является исследование зависимости фармакологической активности от строения и пространственной конфигурации молекулы.

Результаты и их обсуждение

В продолжении и развитии целенаправленных исследований по синтезу потенциально биологически активных соединений [4], нами при алкилировании алифатических и гетероциклических аминов этиленхлоргидрином синтезированы первичные аминспирты (I, II) с выходами 83-89%.



Наличие подвижного атома водорода гидроксильной группы в молекулах синтезированных аминспиртов (I, II) позволило провести синтез хлоргидринов (III-IV) при взаимодействии с эпихлоргидрином в присутствии эфира трехфтористого бора.

Индивидуальность, состав и строение полученных соединений (I-IV) установлены элементарным анализом, тонкослойной хроматографией, ИК и ПМР спектрами.

В ИК спектрах аминоспиртов (I-II) обнаружены полосы поглощения в области 3400-3450 см⁻¹ характерные для связи OH.

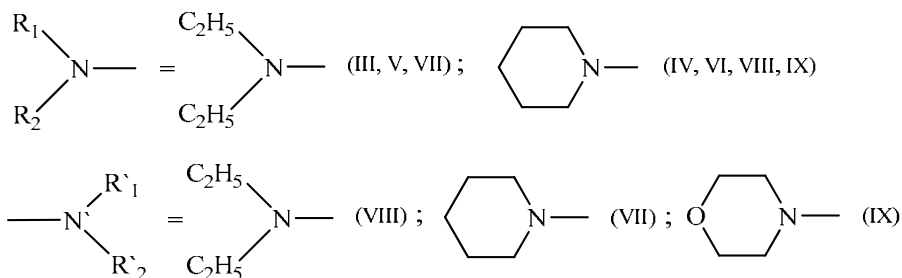
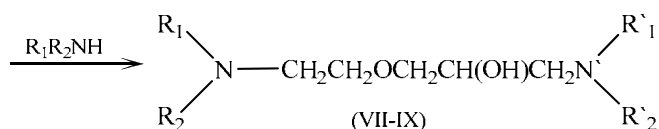
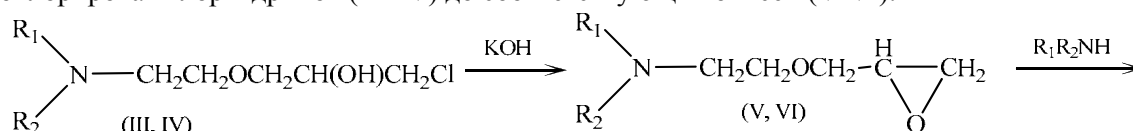
В случае хлоргидринов (III-IV) в ИК спектрах сохраняются полосы поглощения в области 3400-3450 см⁻¹ характерные для связи OH, проявляются полосы поглощения при 1720 см⁻¹ характерные для простой эфирной связи.

В спектре ЯМР ¹H 1-хлоро-3-(2-(пиперидин-1-ил)этокси)пропан-2-ола (IV) протоны пиперидинового кольца резонируют в виде мультиплетов при 1.55, 1.70 и 2.55 м.д. Протоны при атомах углерода C^{2,6} за счет влияния атома азота смещены в область более слабых полей и проявляются при 2.55 м.д, сигналы в более сильном поле при 1.55 м.д. и 1.70 м.д. принадлежат протонам C⁴ и C^{3,5} атомов углерода пиперидинового фрагмента молекулы. Далее на спектре при значении 2.75 м.д., 3.40-3.50 м.д. в виде триплетов и 3.60 м.д. в виде дублета резонируют метиленовые протоны >N-CH₂-, -CH₂-O- (-O-CH₂-) и CH₂Cl-фрагмента соответственно. Протоны первичной OH-группы резонируют при значении 3.58 м.д.

Таблица 1 – Выходы, физико-химические характеристики и данные элементного анализа синтезированных соединений (I-VI)

№ соединения	Выход, %	Т. кип., °C (ρ, мм.рт. ст.)	n _D ²⁰	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
I	83	99 (2)	1.4540	61.49	12.90	11.95	C ₆ H ₁₅ NO	61.55	13.10	11.45
II	89	113 (2)	1.4760	65.07	11.70	10.84	C ₇ H ₁₅ NO	65.30	11.41	10.92
III	74	124 (4)	1.3825	51.50	9.72	6.98	C ₉ H ₂₀ ClNO ₂	51.54	9.61	6.68
IV	78	135 (5)	1.4130	54.26	9.29	6.21	C ₁₀ H ₂₀ ClNO ₂	54.17	9.09	6.32
V	72	162 (5)	1.4265	63.61	11.21	8.97	C ₉ H ₁₉ NO ₂	63.39	11.05	8.08
VI	76	151 (2)	1.4130	63.69	10.64	7.20	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂	63.83	10.34	7.56
VII	75	T _{пл} 120-122	-	65.29	11.90	10.64	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O ₂	65.07	11.70	10.84
VIII	80	T _{пл} 125-127	-	65.61	11.48	10.24	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O ₂	65.07	11.70	10.84
IX	73	T _{пл} 135-137	-	61.07	10.64	10.91	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O ₃	61.73	10.38	10.28

Оксирановый цикл является структурным элементом многих биологически активных соединений природного и синтетического происхождения [5]. С целью синтеза потенциально биологически и химически активных соединений, нами в щелочной среде проведена реакция дегидрохлорирования хлоргидринов (III-IV) до соответствующих окисей (V-VI).



Известно, что многие производные аминов как алифатического так и гетероциклического рядов являются не только важными фармакологически активными

лекарственными препаратами и проявляют широкий спектр высокой физиологической активности, но и служат исходными синтонами для дальнейших модификаций [6]. Обзор литературных данных показывает, что, несмотря на огромный экспериментальный материал и имеющиеся практические и теоретические аспекты по изучению представленных классов соединений, область их дальнейшего изучения весьма безгранична, и далека до полного завершения. В связи с этим, нами проведено введение в молекулы окисей (V-VI) дополнительно еще второго фрагмента амина (диэтиламина, пиперидина и морфолина).

В ИК спектрах соединений (V-IX) сохраняются полосы поглощения в области 1710-1720 см^{-1} характерные для простой эфирной связи, а также в соединения (V-VI) имеются полосы поглощения при 950, 1180 и 3060 см^{-1} , относящиеся к эпоксидной группе. А в случае соединений (VII-IX) в ИК спектрах также появляются полосы поглощения в области 3400-3440 см^{-1} характерные для связи OH.

В спектре ЯМР ^1H 1-(2-оксиран-2-илметокси)этилпиперидина (VI) протоны пиперидинового кольца резонируют в виде мультиплетов при 1.45, 1.70 и 2.05 м.д. Протоны при атомах углерода $\text{C}^{2,6}$ проявляются при 2.05 м.д, сигналы в более сильном поле при 1.45 м.д. и 1.70 м.д. принадлежат протонам C^4 и $\text{C}^{3,5}$ атомов углерода пиперидинового фрагмента молекулы. Протоны N-CH_2 – фрагмента резонируют в виде триплета при 3,10-3,15 м.д. В области 3.45 м.д. в виде триплета и в 3.60 м.д. в виде дублета резонируют метиленовые протоны $-\text{CH}_2\text{-O-}$ и $-\text{O-CH}_2-$, соответственно. Протоны оксиранового цикла проявляются при значениях 2.40-3.10 м.д.

Экспериментальная часть

Контроль реакций и чистоты синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (проявляли парами йода). ИК-спектры синтезированных соединений записаны на спектрометре Specord 75 IR в виде тонкого слоя, в таблетках KBr, в вазелиновом масле, в растворах хлороформа и четыреххлористого углерода. Спектры ПМР записаны на спектрометре Bruker WM 250 и спектрометре Bruker DRX 500 с рабочей частотой 250, 500 МГц при температуре 25°C. Внутренний стандарт ГМДС, растворители CD_3OD , DMCO-d_6 , химические сдвиги протонов выражены в шкале δ , м.д.

Синтез 2-(диэтиламино)этанола (I)

Смесь 7.3 г (0,1 моль) диэтиламина, 8.86 г (0,11 моль) этиленхлоргидрина, 21 г (0,15 моль) карбоната калия при перемешивании нагревают в ацетоне (абс.) в течении 6-8 часов при температуре 55-60°C. Раствор охлаждают, отделяют калия бромид, который промывают безв. ацетоном. Ацетон отгоняют, остаток перегоняют, получают 9.70 г (83%) 2-(диэтиламино)этанола (I) с т. кип. 99°C / 2 мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.4540$.

Аналогичным способом из пиперидина синтезировано 11.48 г. (89%) 2-(пиперидин-1-ил)этанола (II) с т. кип. 113°C / 2 мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.4760$.

Синтез 1-хлоро-3-(2-(диэтиламино)этокси)пропан-2-ола (III)

К 23.4 г (0.2 моль) 2-(диэтиламино)этанола (I), содержащего 0.2 мл эфирата трехфтористого бора, при перемешивании и охлаждении (0-5°C) прибавляли 8 г (0.086 моль) эпихлоргидрина. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 25°C. Перегонкой в вакууме выделили 30.1г (74%) 1-хлоро-3-(2-(диэтиламино)этокси)пропан-2-ола (III) с т. кип. 124°C / 4 мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.3825$.

Аналогичным способом из 2-(пиперидин-1-ил)этанола (II) синтезировано 34.47 г. (78%) 1-хлоро-3-(2-(пиперидин-1-ил)этокси)пропан-2-ол (IV) с т. кип. 135°C / 5 мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.4130$.

Синтез NN-диэтил-2-(оксиран-2-илметокси)этанамин (V)

К 11.05 г (0.05 моль) раствора 1-хлоро-3-(2-(диэтиламино)этокси)пропан-2-ола (III) в 60 мл эфира при перемешивании и охлаждении (8-10°C) добавляли 8.4 г (0.15 моль) порошкообразного едкого кали. Реакционную массу перемешивали еще 2 ч при 12-14°C. После обычной обработки, отгонки растворителя и вакуумной перегонки выделили 7.45 г (72%) NN-диэтил-2-(оксиран-2-илметокси)этанамин (V) с т. кип. 162°C / 5 мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.4265$.

Аналогичным способом из 1-хлоро-3-(2-(пиперидин-1-ил)этокси)пропан-2-ола (IV) синтезировано 8.32 г. (76%) 1-(2-оксиран-2-илметокси)этилпиперидин (VI) с т. кип. 151°C / 5 мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20}=1.4130$.

Синтез 1-(2-(диэтиламино)этокси)-3-(пиперидин-1-ил)пропан-2-ола (VII)

К 5.19 г (0.03 моль) раствора NN-диэтил-2-(оксиран-2-илметокси)этанамин (V) в 60 мл абсолютного этилового спирта при перемешивании добавляли 2.55 г (0.03 моль) пиперидина и 4.55 г (0.03 моль) поташа. Реакционную массу перемешивали 6 ч при 70-80⁰С. После перекристаллизации из этилового спирта получили 5.80 г (75%) 1-(2-(диэтиламино)этокси)-3-(пиперидин-1-ил)пропан-2-ола (VII) с т. пл. 120-122⁰С.

Аналогичным способом из 1-(2-оксиран-2-илметокси)этил)пиперидина (VI) синтезировано 6.19 г. (80%) 1-(диэтиламино)-3-(2-(пиперидин-1-ил)этокси)пропан-2-ола (VIII) с т. пл. 125-127⁰С.

Также, из 1-(2-оксиран-2-илметокси)этил)пиперидина (VI) синтезировано 5.95 г. (73%) 1-(2-морфолиноэтокси)-3-(пиперидин-1-ил)пропан-2-ола (IX) с т. пл. 135-137⁰С.

Полученные данные свидетельствуют о том, что аминоспирты алифатического и гетероциклического ряда, а также их производные: хлоргидрины и окиси обладают повышенной реакционной способностью, а также являются потенциально биологически активными веществами, что предполагает их дальнейшее исследование.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bergmeier S. C. The synthesis of vicinal amino alcohols, *Tetrahedron*, 2000, Vol. 56, №7, P. 2561-2576.
- [2] Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2002, Т.1, С. 608., Т.2, С. 539-540.
- [3] Sayer J.M. Covalent Nucleoside Adducts of Benzo(a)pyrene-7,8-Diol-9,10-Epoxides: Structural Reinvestigation and characterization of a Novel Adenosine Adduct on the Ribose moiety, *J. Org. Chem.*, 1991. Vol. 56, № 1, P. 20-29.
- [4] Dyusebaeva M. A., Kalugin S. N. Thiosemicarbazides of piperidylacetic acid in the synthesis of bisheterocyclic compounds, *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, Vol. 85, № 7, P. 1775-1778.
- [5] Дрюк В.Г., Карцев В.Г., Войцеховская М.А. Оксираны – синтез и биологическая активность. Механизм, ассоциированные и стерические эффекты пероксидного эпоксицирования алкенов. М.: Богородский печатник, 1999, 528 с.
- [6] Юнникова Л.П., Горохов В.Ю., Махова Т. В., Александрова Г. А. Синтез и антимикробная активность аминов с азасантеновым фрагментом, *Хим.-фарм журнал*, 2013, Т. 46, № 6, С. 15-17.

REFERENCES

- [1] Bergmeier S. C. *Tetrahedron*, **2000**, Vol. 56, №7, P. 2561-2576 (in Eng.).
- [2] Mashkovskiy M. D. *M.; Новая волна*, **2002**. Т.1, P. 608, Т.2, P. 539-540 (in Russ.).
- [3] Sayer J.M. *J. Org. Chem*, **1991**, Vol. 56, № 1, P. 20-29 (in Eng.).
- [4] Dyusebaeva M. A., Kalugin S. N. *Russian Journal of General Chemistry*, **2015**, Vol. 85, № 7, P. 1775-1778 (in Eng.).
- [5] Dryuk V.G., Karcev D.G., Voichevskaya M.A. *M.: Bogorodskiy pechatnic*, **1999**. 528 P. (in Russ.).
- [6] Yunnikova L.P., Gorohov V.Yu., Mahova T.V., Aleksandrova G.A. *Chem. Pharm. J.* **2013**, Т. 46, №6, P. 15-17 (in Russ.).

АЛИФАТТЫ ЖӘНЕ ГЕТЕРОЦИКЛДІ ҚАТАРДАҒЫ АМИНОСПИРТТЕР МЕН ОЛАРДЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ

М.А. Дюсебаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы

Түйін сөздер: диэтиламин, морфолин, пиперидин, алкилдеу реакциясы, аминоспирттер, хлоргидриндер, биологиялық активтілік.

Аннотация. Аминоспирттердің үлкен тәжірибелік маңызы бар және олар потенциалды биологиялық активті қосылыстар ретінде үлкен қызығушылыққа ие. Мұны қазіргі таңдағы олардың фармакологиялық қасиеттері жайындағы деректерден байқауға болады. Жұмыс аминоспирттер мен олардың туындыларын синтездеудің қолжетімді препаративті тәсілдерін зерттеу жайындағы зерттеу жұмысының жалғасы болып табылады. Алифатты және гетероциклді қатардың аминдерін (диэтиламин және пиперидин) этиленхлоргидринмен алкилдеу арқылы жоғары шығыммен (83-89%) аминоспирттердің (I, II) синтезі жүргізілді. Синтезделген спирттердің (I, II) эпихлоргидринмен үшфторлы бор эфираты қатысында әрекеттесуі хлоргидриндерге (III, IV) алып келді. Хлоргидриндерді (III, IV) сілтілік ортада циклдеу нәтижесінде құрамында оксиранды сақинасы бар NN-диэтил-2-(оксиран-2-илметокси)этанамин (V) және 1-(2-оксиран-2-илметокси)этил)пиперидин (VI) синтезделді. Оксиран сақинасының болуы қосылыстың биологиялық активтілігін зерттеуде маңызды болып келеді. Оксиран сақинасын ашу және келесі қосылыстарға (V, VI) аминнің қосымша фрагментін енгізу 1-(2-(диэтиламино)этокси)-3-(пиперидин-1-ил)пропан-2-ол (VII), 1-(диэтиламино)-3-(2-(пиперидин-1-ил)этокси)пропан-2-ол (VIII) және 1-(2-морфолиноэтокси)-3-(пиперидин-1-ил)пропан-2-олға (IX) алып келді. Синтезделген қосылыстардың құрылыстары ИК-, ПМР спектрлермен және элементтік анализ нәтижелерімен дәлелденді. Синтезделген қосылыстар әрі қарай биологиялық активтіліктерін зерттеуді қажет етеді.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 69 – 74

DEVELOPMENT OF THE COMBINED TECHNOLOGY OF COMPLEX PROCESSING OF ORES OF COPPER-ALUMINOSILICATE**N. Zhumakynbay¹, V.A. Kozlov², M.Zh. Zhurinov³**¹JSC «Kazakh-British technical university» Almaty;²RSE «National center on complex processing of mineral raw materials of the RK» Almaty;³President of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan;³JSC «D.V. Sokolskii Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», AlmatyE-mail : nazyk999@mail.ru**Keywords:** Combined technology, recycling, deposit Boschekul, potash alum, Extraction, Electrolysis

Abstract. The situation is the raw material base of Kazakhstan copper disturbing. In connection with this scientific assessment is undertaken of major copper deposits from the western to the eastern border of Kazakhstan. The combined technological scheme complex utilization the main of elements on process of the field Bozshakol is considered. The combined technological scheme includes hydrometallurgy and redistribution of ore dressing. Hydrometallurgical process includes sulfuric acid decomposition of sludge, crystallization of potash alum (PA), the neutralization of the acid solution productive sand, extraction, electrowinning.

УДК 622.7, 669.778

РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ РУД**Н. Жумақынбай¹, В.А. Козлов², М.Ж. Журинов³**¹АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы;²РГП «Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева», Алматы;³Президент Национальной академии наук РК,³Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы

Ключевые слова: комбинированная технология, утилизация, месторождения Бозшаколь, алюмокалиевых квасцов, экстракция, электролиз.

Аннотация. Ситуация сырьевой базы меди Казахстана тревожная. В связи с этим проделана научная оценка основных месторождений меди от западных до восточных границ Казахстана. Рассмотрена комбинированная технологическая схема комплексного утилизации основных элементов на процессе месторождения Бозшаколь. Комбинированная технологическая схема включает процесс гидрометаллургия и передел обогащения руд. Гидрометаллургический передел включает сернокислотное вскрытие шлама, кристаллизацию алюмокалиевых квасцов (АКК), нейтрализацию кислоты продуктивного раствора с песком, экстракцию, электролиз.

Развитие сырьевой базы медной отрасли в Казахстане связано с вовлечением в переработку бедных, сложных по составу, тонкодисперсных, труднообогатимых, упорных к вскрытию полиметаллических руд. Эти особенности определяются их вещественным составом, как смесью глинистых алюмосиликатов, скелетного (тетраэдрический) кремнезема, титаномагнетита,

карбоната и органического вещества. Все это затрудняет извлечение целевых металлов при переработке алюмосиликатной руды и обусловлено не столько присутствием алюминия (в виде щелочных алюмосиликатов), но и специфичным поведением кремния, находящегося в составе исходного сырья в многообразных формах, из которых можно выделить две форм (мономерный $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и полимерный SiO_2).

Основным сырьевым источником меди в Казахстане является алюмосиликатные руды, как видно из таблицы 1, с низким содержанием целевых металлов. Химический состав медьсодержащих алюмосиликатных руд месторождений Казахстана существенно изменяется от западных к восточным районам, повышается содержание глинозема, железа, титана, снижается содержание кремнезема, калия, меди и характеризуется склонностью вешающих пород к шламообразованию.

Таблица 1 - Химический состав медьсодержащих алюмосиликатных руд месторождений Казахстана [1]

Элементы и соединения	Месторождения				
	Коскольское Приаралье	Джезказган	Коктасжал	Бозшаколь	Актогай
SiO_2	75	70	65	55	55
Fe_2O_3	3.5	3.5	4.5	8.5	8.6
TiO_2	1.5	1.5	2.0	3.5	4.0
Al_2O_3	12	13	15	20	22
Cu	0.9	0.9	0.48	0.42	0.35
K_2O	4,0	3,5	2,3	2,6	1,5
Mo				0,02	0,01
$\Sigma\text{PЗМ}$	0.05	0.05	-	0.04	0.04
ОВ	2.5	3.0	2.5	6.0	-
Au	0.6 г/т	0.01 г/т	0.7 г/т	1.0 г/т	1.0 г/т
Ag	10 г/т	0.3 г/т	5 г/т	11.0 г/т	12.0 г/т
Re		1,0 г/т			0,24 г/т

Актогай – месторождение, находящейся на территории, прилегающей к югу-востоку озера Балхаш, состоит из двух рудных тела и по запасам меди занимает 4-ое место в мире. Медная руда месторождения Актогай представляет собой молибден- порфириновую минерализацию, а соотношение окисленных к сульфидным формам минералов меди составляет 1:10. Резервы окисленных руд составляют 119 млн. тонн с содержанием меди около 0,36-0,39%, а резервы сульфидных руд 1,27 млрд. тонн с содержанием 0,38-0,40% [2-3].

В руде установлено присутствие следующих минералов: многочисленные формы кремнезема, каолинита $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, полевого шпата типа альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и ортоклаза $\text{K}[(\text{SiAl})_4\text{O}_8]$. Их структура представляет собой бесконечный объемно – связанный каркас из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, в пустотах которого расположена иона Na, K, Ca. Сам же кремнезем – это вязь из кремнийкислородных тетраэдров, в котором все атомы кислорода мостиковые.

Бозшаколь - месторождение находится в Экибастузском районе Павлодарской области в 14 км к северу от одноименной железнодорожной станции. Оно относится к молибден-порфириovому типу и пригодно для открытой разработки. Месторождение характеризуется крупными запасами порядка 1,17 млрд. тонн руды, но низким содержанием меди (0,42 – 0,7). Наряду с медью, в этом месторождении содержится золото, серебро и присутствуют молибден и рений [2, 4].

В руде установлено присутствие следующих минералов: многочисленные формы кремнезема, каолинита $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, мусковита $\text{KA}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, ортоклаза $\text{K}[(\text{SiAl})_4\text{O}_8]$. Медь в руде представлена халькопиритом CuFeS_2 , халькозином Cu_2S , окисленными формами малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурита $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, куприта Cu_2O и атакамита $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Соотношение окисленных к сульфидным формам минералов меди составляет 1:1.

Коктасжал - месторождение находится в Егиндыбулакском районе Карагандинской области в 30 км к северо-западу от районного центра Егиндыбулак. Основные рудные минералы первичных

руд: халькопирит и борнит, второстепенные – пирит, молибденит, гематит, блеклая руда, магнетит, ильменит. Пирит развит за пределами основной зоны, в участках с повышенной концентрацией сульфидов меди он практически не встречается. До глубины 20-50 м отчетливо проявлена зона окисления, в которой развиты малахит, азурит, хризоколла, самородная медь, гетит. Зоны выщелачивания и вторичного сульфидного обогащения отсутствуют. Редко до 90-95 м отмечаются единичные зерна ковеллина и халькозина. Основным компонентом является медь (содержание до 2-3%, в среднем 0,76%). В рудах присутствуют золото (содержание до 5 г/т, в среднем 0,7-0,95 г/т), серебро (3,3 г/т), свинец, цинк, молибден. Месторождение разведано, запасы его (медь, золото и серебро) утверждены в ГКЗ, но отнесены к забалансовым[5].

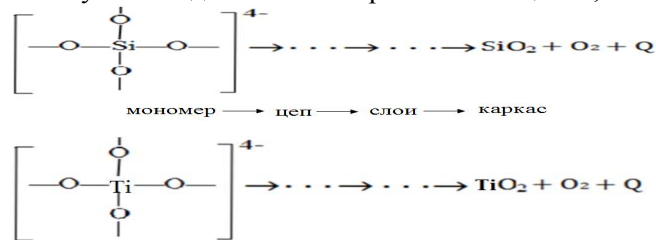
Жезказган - месторождение расположено в юго-западной части Центрального Казахстана в Жезказганской области в 30 км к западу от г. Жезказгана и в 9 км к западу от города Сатпаев. Площадь месторождения около 120 км² и ограничена координатами 67022г - 67032г восточной долготы и 47050г - 47055г северной широты. Минеральный состав руд сравнительно прост. Основная масса меди сконцентрирована в трех широко- распространенных минералах - халькопирите, борните и халькозине. Добыча составляет около 17 млн. тонн руды в год. Содержанием меди 0,9%, запасы руды составляют 350 млн. тонн [6].

Коскольское рудное поле находится в между озера Арал и Муходжирские возвышенности. Общая площадь окварцевания с медной минерализацией рудного поля около 100 кв.км, характеризуется запасами порядка 250 млн. тонн руды, с содержанием меди до 0,5-0,8%. В качестве сопутствующих минералов установлены цинк до 1%, серебро 1-20 г/т, золото до 0,6 г/т, ванадий, кобальт, никель, барий.

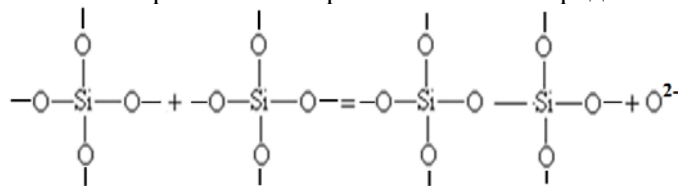
Основа характеристики руды вышеуказанных медных месторождений - химический состав руд существенно изменяется от западных к восточным районам, снижается содержание кремния, меди, калия, возрастает содержанию алюминия, железа, титана, и повышается склонность вмещающих пород к шламообразованию. Все решения этой проблемы связывали со сверхтонким измельчением сырья.

Алюмосиликаты – это пространственные, увязанные кремниеслородные тетраэдра (ККТ) - $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и алюмокислородные структуры из тетраэдров и октаэдров [7], заряд которых компенсирован катионами, а **титанамгнетиты** - пространственные увязанные титанкислородные тетраэдре (ТКТ)- $[\text{TiO}_4]^{4-}$ с железокислородными структурами типа гематита Fe_2O_3 и вюстита FeO .

По структурному составу система $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-TiO}_2$ неустойчивы, эволюция которых приводит к последовательному взаимодействию с образованием цепей, слоев и каркаса по схеме.

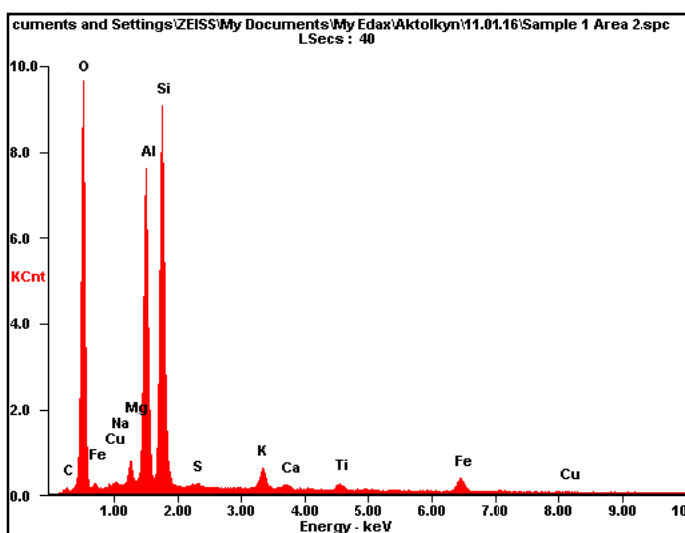


Изолированный кремний-кислородный радикал $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - это насыщенный кислородом кремний с высокой избыточной энергией, «антивещество» земной коры, который переходит в инертный радикал SiO_2 с выделением кислорода и энергии. Избыточная энергия радикала расходуется в бесконечных полимерных связях кремнезема и кислорода по схеме.



Разработана [8] комплексная технологическая схема направленного концентрирования меди, рения, редкоземельных и благородных металлов путем механического и химического активирования процесса полимеризации алюмосиликатного титаномагнетитового сырья, с выделением флотоконцентрата металлов и дезактивированного кремнезема. Гидрометаллургический передел включает сернокислотное вскрытие шлама, кристаллизацию алюмокалиевых квасцов (АКК), нейтрализацию кислоты коллективного раствора дезактивированным кремнеземом, экстракцию, электролиз.

Эксперимент проведен на руде Бозшакольские месторождения, общая характеристика приведена на рисунке 1.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>C</i>	01.75	03.04
<i>O</i>	45.42	59.18
<i>Na</i>	00.28	00.25
<i>Mg</i>	01.55	01.33
<i>Al</i>	18.54	14.32
<i>Si</i>	25.13	18.65
<i>S</i>	00.31	00.20
<i>K</i>	01.96	01.04
<i>Ca</i>	00.38	00.20
<i>Ti</i>	00.84	00.36
<i>Fe</i>	03.48	01.30
<i>Cu</i>	00.38	00.12
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



Рисунок 1- микроанализ в SEM микроскопе на пробе месторождения Бозшаколь

Взяли 1000г полиметаллического алюмосиликатного сырья с содержанием, %: Al_2O_3 -21,1; SiO_2 -55; Fe_2O_3 -8,5; $Na_2O + K_2O$ -3,1; Cu -0,62; $\Sigma PЗЭ$ -0,05; OB -8,0; $Ag, г/т$ - 0,22; $Au, г/т$ -6,0.

Сырье подвергали дезинтеграции и грохочению до крупности 100% класса -0,2 мм, провели центробежную инерционную классификацию с разделением на слоистые и каркасные силикаты. В слоистые силикаты выделено 300 г от исходного сырья (рисунок 2). Соотношение слоистых и каркасных силикатов из сырья должно быть таким, чтобы на завершающих этапах технологии кислотность продуктивных растворов находилась в пределах pH 1,0-1,5.

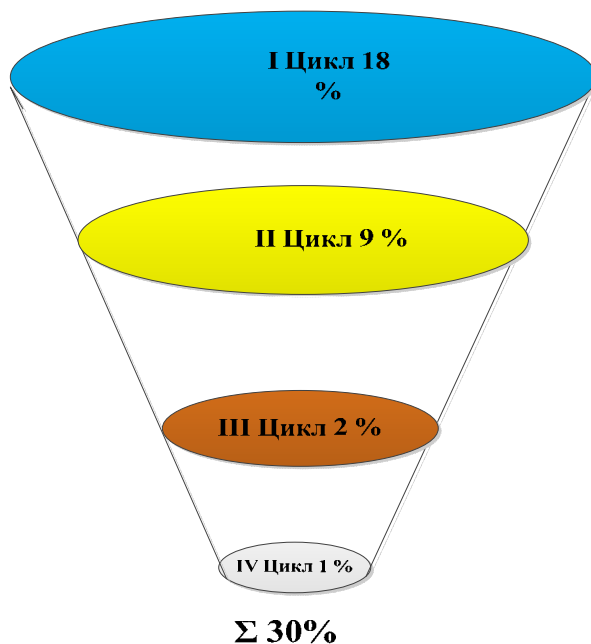


Рисунок 2 – Цикл разделения слоистых и полимерных структур медьсодержащих алюмосиликатов руд Бозшаколь

Полученные слоистые силикаты сульфатизировали в избытке серной кислоты из расчета 140 % от стехиометрии на оксид алюминия при температуре 190 °С и проводили выщелачивание водой при Т:Ж=1:2 при температуре 80 °С в течение 2 часов. Осадок промывают на фильтре горячей водой и промывку объединяют с основным раствором. При Т:Ж ниже 2 замедляется процесс фильтрации, а при Т:Ж выше 2 объем технологического потока раствора увеличивается, что приводит технологию экономически нерентабельной.

В 600 мл раствора сульфата алюминия, переходных, редкоземельных и цветных металлов ([Cu]=3,5 г/л, [Al₂O₃]=50 г/л, [H₂SO₄]=170 г/л) вводят 49,24 г сульфат калия из расчета на связывание сульфата алюминия по стехиометрии 100 % на двойную соль сульфатов алюминия и калия. Синтезируют комплексную соль при температуре 70-90 °С. Процесс охлаждения раствора двойной соли сульфата алюминия и калия ведут до температуры 25 °С в течение 8 часов с выделением 320 г кристаллогидрата алюмокалиевых квасцов (K₂SO₄•Al₂(SO₄)₃•24H₂O). После осаждения алюмокалиевых квасцов повышается концентрация меди и кислотность раствора ([Cu]=4,5 г/л, [H₂SO₄]=250 г/л).

Алюмокалиевые квасцы обезвоживают при температуре 400 °С и подвергают термической обработке сульфат алюминия при температуре 800-950 °С до технического глинозема. Из огарка 94,02 г выщелачивают водой сульфат калия при температуре 80-90 °С и при Т:Ж = 1:2 в течение 30 минут. Отделяется технический глинозем 34,2 г, раствор сульфата калия упаривают до выделения кристаллического сульфата калия 53,58 г.

Каркасные силикаты в количестве 700 г подвергают магнитной сепарации при напряженности магнитного поля 1500 эрстд. для отделения железного концентрата. Хвосты подвергают флотации.

Флотацию сульфидов переходных металлов проводят на обескислороженной пульпе при рН 7,0. Получено 80 г концентрата, содержащего Cu 4,6 %, извлечение меди от исходной массы составляет 59,3%. Хвосты флотации отправляют на гравитацию. Гравитацию тяжелых минералов, переходных и самородных, благородных металлов, проводят на сифонном гидроциклоне. Хвостами гравитации нейтрализуют маточный раствор после выделения алюмокалиевых квасцов.

Выщелачивание - нейтрализацию каркасного силиката проводили при температуре 80 °С, при соотношении Т:Ж=1:1,3 в течение часа, где соблюдалась кислотность раствора, которая расходовалась на извлечение переходных и редкоземельных металлов из каркасного силиката. После выщелачивания раствор содержит РЗМ 0,42 г/л, Cu 4,7 г/л, а остаточное содержание серной кислоты в растворе составляет 25-30 г/л.

Полученный после нейтрализации продуктивный раствор отправляют на сорбцию РЗМ известными способами. После этого медь извлекается экстракцией, рекстракцию проводит отработанным электролитом, а рафинат используется в обороте для приготовления серной кислоты.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности комплексной переработки сложного алюмосиликатного сырья с достижением сквозного извлечения в соответствующие товарные продукты алюминия на 56 %, железа 52 %, медь 92,7 %, Σ РЗМ 55 %, сульфат калий 93 %, МПГ 55-80 %.

Выводы

1. Дана обобщенная оценка химического, вещественного и структурного составов медьсодержащих руд Казахстана, выделены основные порообразующие минералы: алюмосиликаты, титаномагнетиты и каркасный кремнезем.

2. Показано, что физические методы отделения слоистых алюмосиликатов и железотитановых концентратов от исходного сырья позволяют повысить извлечение меди, молибдена и редкоземельных металлов в комбинированной технологии. Общее извлечение меди составляет не менее 92%, редкоземельных металлов - 56%.

REFERENCES

- [1] Kozlov V.A., Zhumakynbai N., Saisanova G.R., Sapargaliev G.S., Zhunusova G.Z. (2015) Scientific development and creation technologies of directed concentration of copper from aluminosilicate raw materials, Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences (ISSN: 0975-8585), № 6(2). p. 1308
- [2] The reference book of fields of Kazakhstan (2014) (In Russian)
- [3] Aktogay deposit // Kazakhstan. National Encyclopedia.-Almaty: "Kazakh entsiklopediyasy", (2004) (In Russian)
- [4] Kushakova L., Reznichenko A., Pugachev O., (2013) The Industry of Kazakhstan Features of enrichment of copper ores of the field "Bozshakol" //The Industry of Kazakhstan, - No. 12. (In Russian)
- [5] The report, about research work: "Development of technology of extraction of copper, gold from the oxidized copper ore of the field "Koktaszhal", (2010) Almaty, Kazmekhanobor (In Russian)
- [6] Bitimbayev M.Zh., (2012) Method of extraction copper from security tselik of the field Zhezkazgan//the Bulletin of the National RK engineering academy.No. 2. p 120-124. (In Russian)
- [7] Schulz M. M., (1997) Silicates in the nature and practice of the person//the Sorosovsky educational magazine, No. 8. - p. 48. (In Russian)
- [8] Alimzhanova A.M., Kozlov V.A., Maldybayev G.K., Akbarov M.S., Martyanov Y.A., (2015) A way of a Ore preparation sulphidic oxidized copper the alyumosilikatnykh of ores for leaching. №:29776 (In Russian)

МЫСТЫ-АЛЮМОСИЛИКАТТЫ КЕНДЕРДІҢ КЕШЕНДІ ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ӘЗІРЛЕУ

¹Н. Жумақынбай, ²В.А. Козлов, ³М.Ж. Жұрынов

¹Қазақстан-Британ Техникалық университеті, Алматы;

²Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» Алматы;

³Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының президенті;

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

Түйін сөздер: аралас технология, кәдеге жарату, Бозшакөл кенорны, алюмокалий ашудас, экстракция, электролиз.

Аннотация. Қазақстанның мыс шикізат базасының жағдайы қауіпті. Соған байланысты Қазақстанның шығыс шекарасынан батысына дейінгі негізгі ірі мыс кен орындарына ғылыми тұрғыда баға берілді. Бозшакөл кенінің басты элементтерін бөліп алудың кешенді өндеу процессінің комбинирленген технологиялық схемасы қарастырылды. Комбинирленген технология гидрметаллургиялық процесстермен кен байытуы бөлісуін қамтиды. Гидрметаллургиялық бөлісуі сазбалшық бөлімін күкірт қышқылымен өндеу, алюмокалий ашудасты бөліп алу, құмды бөлікпен өнім ерітіндісін бейтараптау және экстракция электролиз процесстерін қамтиды.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 75 – 81

UDC 541.183.03;665.64.097.3

**STUDY OF CATALYTIC CRACKING OF VACUUM GASOIL
ON HLaY – ZEOLITE CONTAINING CATALYST BASED ON AL –
PILLARED MONTMORILLONITE ON MICROACTIVITY TEST
EQUIPMENT MAK – 10**

Sh. Zh. Aituganova, L.D. Volkova, N. A. Zakarina

JSC« D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty
sh.aitugan@mail.ru

Key words: cracking, catalyst, montmorillonite, matrix, pillaring.

Abstract. The data on micro activity and stability of HLaY - zeolite –containing on catalyst based aluminum pillared montmorillonite were presented. The yields of reaction products obtained on the MAK - 10 device with 5 ml of the catalyst and on the standard equipment according to standard 38.01176-79 with 50 ml, of the catalyst before and after steam catalyst treatment with varying mass space velocities were compared. The comparability of the results is shown. Special emphasis is placed on using as the supporter catalyst Al - pillared Tagan montmorillonite modified by HLaY. It was shown that the yield of gasoline was 56.4% that, exceeds on the industrial catalysts C - 100 and it is comparable with the catalytic activity on catalysts LUX series at JSC "Sibneft - Omsk Refinery" (57%). It is shown that steaming at 750⁰C during 6 hours only slightly reduced catalyst activity. The conclusion about the possibility of practical using of the developed active and stable catalyst for producing of gasoline from vacuum gas oil. It is noted the increased olefin content in gases, and high conversion of cracking raw. The literature data on the activity of zeolite catalysts on the aluminosilicate matrix on devices of various types - for ball and microsphere samples were analyzed. The reproducibility of catalyst activity data of laboratory and industrial equipments are considered.

УДК 541.183.03;665.64.097.3

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА
ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА HLaY –
ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НА ПИЛЛАРИРОВАННОМ
АЛЮМИНИЕМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ НА УСТАНОВКЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОАКТИВНОСТИ МАК – 10**

Ш.Ж. Айтуганова, Л.Д Волкова, Н.А. Закарина

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

Ключевые слова: крекинг, катализатор, монтмориллонит, матрица, пилларирование.

Аннотация. Представлены данные по микроактивности и стабильности HLaY – цеолитсодержащего катализатора на пилларированном алюминии монтмориллоните. Сопоставлены выходы продуктов реакции, полученные на установке МАК- 10 с объемом катализатора 5 мл и стандартной установке каталитического крекинга (ОСТ 38.01176-79) с объемом катализатора 50 мл, до и после паровой обработок при варьировании массовых скоростей подачи. Показана сопоставимость получаемых результатов. Специальный акцент сделан на использовании в качестве носителя HLaY – катализатора пилларированного алюминиием Таганского монтмориллонита. Показано, что по выходу бензина 56,4% катализатор превосходит промышленный Ц – 100 и сопоставим с активностью катализатора серии ЛЮКС ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ» (57%). Показано, что паровая обработка при 750⁰C в течение 6 часов лишь незначительно снижает

активность катализатора. Сделан вывод о возможности практического использования разработанного активного и стабильного катализатора для получения бензина из вакуумного газойля. Отмечено повышенное содержание олефинов в газах крекинга и высокая конверсия крекируемого сырья.

Проанализированы литературные данные по активности цеолитсодержащих катализаторов на алюмосиликатных матрицах на установках различных типов – для шариковых и микросферических образцов. Рассмотрена воспроизводимость данных по активности катализаторов в лабораторных и промышленных установках.

Введение. Каталитический крекинг нефтяных фракций относится к числу наиболее распространенных процессов современной нефтепереработки [1-3]. Одной из основных тенденций развития каталитического крекинга является возможность вовлечения в процесс тяжелых нефтяных газойлей с высоким концом кипения [4,5]. Для совершенствования технологий нефтепереработки необходимы высокоэффективные катализаторы нового поколения с конструированием активной фазы [5,6] и использованием нетрадиционных носителей [7]. Так, в работе [6] для крекинга вакуумных газойлей предложен бицеолитный катализатор марки М с содержанием 1,2 мас% оксидов РЗЭ, прошедший промышленные испытания, позволяющий получать бензин с выходом до 48,0%, а в [7] - бицеолитный (Y и ZSM-5) катализатор, содержащий оксиды марганца, алюминия и бентонитовую глину, обеспечивающие сохранение активности катализатора на стадии регенерации.

Разработки авторов [6,7] и других позволили создать катализаторы каталитического крекинга серии «Люкс» на Омском НПЗ с использованием ультрастабильного цеолита Y и полусинтетической матрицы с применением природной бентонитовой глины – монтмориллонита, обеспечивающей пористую структуру носителя для доступности цеолита реагирующим молекулам сырья [8]. Выход бензина с конечной температурой кипения 205⁰С на установке Г - 43-102 составил 50%. В работах [9,10] кислотноактивированные монтмориллониты предложены как перспективные материалы для создания наноструктурированных каталитических систем нового поколения

Нами в работе в качестве носителя HLaY – цеолита был использован пилларированный алюминием Таганский монтмориллонит [11]. Методика получения пилларированных материалов относится к числу прорывных и завоевала широкое признание во всем мире [12]. Приготовлению пилларированных глин для различных каталитических и адсорбционных процессов в настоящее посвящено большое число публикаций [12 -15].

Известно, что в зависимости от типа исследуемых катализаторов, испытание их активностей проводят в различных лабораторных установках каталитического крекинга. На основании сопоставления большого числа экспериментов, полученных в стандартной установке (ОСТ 38,01176-79) и укрупненных реакторах для гранулированных катализаторов, в [8,16] показана воспроизводимость лабораторных испытаний и результатов на промышленной установке крекинга Г – 43-102.

Удобным и широко используемым способом контроля за активностью и стабильностью микросферических и молотых катализаторов являются установки по определению микроактивности катализаторов типа МАК – 10 [6,7,17]. Методики работы на них постоянно совершенствуются [18]. Установка МАК - 10 позволяет проводить определение микроактивности микросферических катализаторов как по стандартной методике (ASTMД 3907-03), так и в исследовательском режиме при варьировании массовой скорости подачи сырья, что представляется целесообразным для получения информации о процессе при минимальном расходе катализаторов и сырья.

Целью работы явилось приготовление цеолитсодержащего HLaY катализатора в матрице из пилларированного алюминием Таганского монтмориллонита и определение его активности до и после термодаровой обработок в крекинге ВГ на установке МАК-10 и сопоставление с данными, полученными в стандартном реакторе (ОСТ 38.01176-79) с количеством катализатора 50 мл.

Экспериментальная часть

В качестве матрицы HLaY – цеолитного катализатора использовали пилларированный алюминием кислотообработанный Таганский монтмориллонит в Na – форме - Al(2.5)NaHMM,

приготовленный по методике, описанной в [11]. Как и в ранее проведенных нами исследованиях [11], опыты проводили при 450 и 480⁰С.

Испытание катализаторов крекинга проводили на установке МАК- 10 ОАО БСБК «Нефтехимавтоматика» по методике, описанной в [19] с (ОСТ 38.01161-78) [20] и в стандартном реакторе (ОСТ 38.01176-79) для шариковых катализаторов по методике [21].

Термопаровую обработку катализатора проводили 100% водяным паром при 750⁰С в течение 6 часов с использованием устройства паростабилизации катализатора в атмосфере водяного пара УПСК – 10 ОАО БСБК «Нефтехимавтоматика» по методике, описанной в [22].

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены данные по влиянию скорости подачи сырья при 450⁰С на активность катализатора. Следует отметить, что выходы основных продуктов реакции соответствуют среднему значению 3-х идентичных опытов с целью накопления катализата для осуществления его разгонки по фракциям. Для характеристики работы на МАК – 10 пользуются массовой скоростью подачи сырья.

Таблица 1 – Материальный баланс крекинга ВГ ТОО «ПНХЗ» на Al(2,5)NaHMM + HLaY(15%) при 450⁰С при варьировании скорости подачи сырья

Масс. скор. подачи сырья	17,1 час ⁻¹	25,7 час ⁻¹
Выход продуктов	масс, %	масс, %
Бензин	56,4	56,4
Легкий газойль	16,3	8,8
Газ	10,7	12,8
Кокс	6,3	6,2
Остаток+потери	10,3	15,8
Сумма светлых продуктов	72,7	65,2
Конверсия	89,7	84,2
Октановое число	87	85

Из данных таблицы 1 следует, что увеличение массовой скорости подачи сырья от 17,1 до 25,7 час⁻¹, что соответствует временам подачи 60 и 75 сек, соответственно, не влияет на выход бензина. При этом уменьшается выход легкого газойля от 16,3 до 8,8%; выход газа несколько увеличивается (от 10,7 до 12,8%), сумма светлых продуктов и конверсия уменьшаются. Сказанное выше иллюстрирует также рисунок 1.

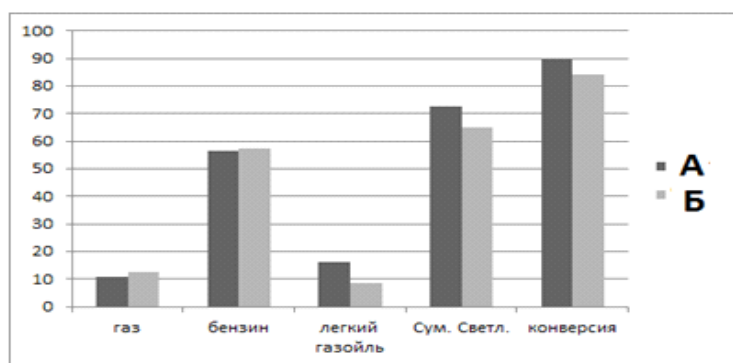


Рис. 1. Выход основных продуктов крекинга ВГ ПНХЗ на Al(2,5)NaHMM +HLaY на МАК-10 при скоростях подачи А -25,7час⁻¹ и Б -17,1час⁻¹.

Следует отметить, что в 50 мл реакторе [1] на том же катализаторе при 480⁰С при объемной скорости подачи сырья 1,5 час⁻¹ выход бензина составил 51,2%, газа 17,8%, легкого газойля 18,2%. Сумма светлых продуктов 69,4% несколько уступает данным, полученным на МАК -10, а конверсия сырья 93,0% превосходит результат, полученный на МАК – 10.

Следующая серия опытов была проведена по определению активности контакта, стабилизированного паровой обработкой.

В таблице 2 представлены сравнительные данные по влиянию термопаровой обработки синтезированной партии катализатора на активность в крекинге ВГ при температуре крекинга 480⁰С.

Таблица 2 – Материальный баланс крекинга ВГ ТОО «ПНХЗ» на Al(2,5)NaHMM + HLaY(15%) при 480⁰С до и после термопаровой обработки при 25,7 час⁻¹ массовой скорости подачи сырья

Температура, ⁰ С	450 ⁰ С	480 ⁰ С	480 ⁰ С
Выход продуктов, масс. %	До п/о		После п/о
Бензин	56,4	56,4	53,3
Легкий газойль	8,8	14,0	14,3
Газ	12,8	8,6	12,8
Кокс	6,2	6,2	8,8
Остаток+потери	15,8	14,8	10,8
Сумма светлых продуктов	65,2	70,4	67,6
Конверсия	84,2	85,2	89,2
Октановое число	85	87	87

Как следует из данных таблицы 2, выход бензина после паровой обработки снижается до 53,3%, выход легкого газойля, напротив, несколько увеличивается до 14,3% против 14,0%. Увеличиваются конверсия сырья до 89,2 и сумма газообразных продуктов до 12,8% по сравнению с 8,6% до п/о .

Сделан вывод, что при выходе катализатора на стационарный режим после термопаровой обработки, значительной потери активности не происходит. Одинаковые выходы бензина (56,4%) в интервале температур 450-480⁰С до п/о (табл. 1 и 2) свидетельствуют о возможности проведения процесса при низкой температуре - 450⁰С.

В таблицах 3 и 4 приведены данные по групповому составу бензина крекинга ВГ ПНХЗ с к.к 534⁰С на хроматографе «Хромос» с использованием 50 м капиллярной колонки НР – 5 (5% фенил и 95% метилсиликон) с частичной расшифровкой образующихся продуктов, которая, однако, дает возможность оценить изменения в составе бензинов при изменении условий опытов.

Таблица 3 – Групповой состав бензина крекинга ВГ ПНХЗ, полученного при 450⁰С при различных массовых скоростях подачи сырья

Наименование	Массовая доля, %	
	25,7 час ⁻¹	17,1 час ⁻¹
Изопарафины	39,5	41,1
Ароматика	10,5	7,5
Парафины	8,1	7,7
Нафтены	3,0	9,4
Олефины	38,9	34,3

Бензины крекинга, полученные на Al(2,5)NaHMM + HLaY катализаторе, отличает повышенное содержание олефиновых углеводородов и изопарафинов, определяющих высокое октановое число бензина. Количество олефинов при скорости подачи 25,7 час⁻¹, 39,2%, превосходит это же значение для массовой скорости 17,1 час⁻¹ (34,2%).

В таблице 4 сравнены групповые составы бензинов крекинга ВГ ПНХЗ, полученные при T_{оп} = 480⁰С при 25,7 час⁻¹.

Таблица 4 – Групповой состав бензина крекинга ВГ ПНХЗ, полученного при 480⁰С при скорости подачи сырья в реактор 25,7 час⁻¹ до и после паровой обработок (п/о)

Наименование	Массовая доля, %	
	До п/о	После п/о
Изопарафины	40,3	40,3
Ароматика	4,1	17,5
Парафины	11,2	17,0
Нафтены	38,4	14,4
Олефины	6,0	10,8

Стабилизация катализатора водяным паром приводит к изменению углеводородного состава образующегося бензина. В 1,8 раза увеличивается содержание в бензине олефинов; в 1,5 раза

возрастает содержание парафиновых углеводородов; в 4,3 раза возрастает содержание ароматических углеводородов при отсутствии в составе продуктов бензола.

Сопоставление группового состава продуктов крекинга ВГ при 450 и 480⁰С (таблицы 3 и 4) при скорости подачи 25,7 час⁻¹ показывает, что увеличение температуры крекинга практически не сказывается на содержании изопарафинов 39,5 и 40,3%, но приводит к некоторому увеличению содержания парафиновых углеводородов 8,1 и 11,2% и уменьшению содержания ароматических соединений 10,5 и 4,1%, соответственно и снижению содержания олефинов 38,9 и 6,0%.

В 50 мл реакторе выход бензина после паровой обработки [2] снижается при 480⁰С от 51,2 до 49,1%. В целом, результаты, полученные в 50 мл и 5 мл реакторах со стационарным слоем катализатора, сравнимы между собой. Несколько большие выходы бензина на МАК – 10 определяются, вероятно, унифицированностью установки и меньшим размером частиц катализатора, используемого в МАК – 10.

Представляет интерес и состав образующихся газов.

Анализ газовой фазы крекинга ВГ на Al(2,5)NaНММ + HLaY в различных условиях ведения процесса представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав газовой фазы крекинга на на Al(2,5)NaНММ + HLaY при разных скоростях подачи до и после паровой обработки (п/о)

Анализируемый продукт	Выход, %				
	450 ⁰ С 25,7 час ⁻¹	450 ⁰ С 17,1 час ⁻¹	450 ⁰ С 14,3 час ⁻¹	480 ⁰ С без п/о 25,7 час ⁻¹	480 ⁰ С с п/о 25,7 час ⁻¹
В том числе: Сухой газ: (метан+этан+этилен)	20,0	5,2	4,7	40,8	18,4
Пропан – пропиленовая фракция	37,9	34,3	25,4	23,8	33,0
Бутан – бутиленовая фракция	32,9	59,4	68,3	32,9	45,9
Из нее – бутилен	14,0	31,2	47,1	17,5	23,2
Пентан – пентеновая фракция	9,1	1,1	1,6	2,5	2,7
Из нее – пентены	5,8	0,3	0,3	0,3	0,7

Из данных таблицы 5 следует, что изменение времени контакта катализатора с исходным сырьем от 25,7 час⁻¹ до 17,1 час⁻¹ и 14,3 час⁻¹ при 450⁰С приводит к уменьшению количества сухого газа от 20,0 до 4,7%, пропан-пропиленовой фракции от 37,9 до 25,4% и увеличению выхода бутан-бутиленовой фракции от 32,9 до 68,3%. Количество бутилена при массовой скорости подачи 25,7 час⁻¹ составляет 14,0%, при массовой скорости подачи 17,1 час⁻¹ 31,2% и 47,1% при 14,3 час⁻¹.

Увеличение температуры опыта от 450⁰С до 480⁰С приводит к росту выхода метана от 20,0 до 40,8%, уменьшению количества пропан – пропиленовой фракции от 37,9 до 23,8%. Состав газа крекинга значительно изменяется также после термopаровой обработки. Так, количество сухого газа при 480⁰С уменьшается от 40,8 до 18,4%, а пропан – пропиленовой фракции, напротив, возрастает от 23,8 до 33,0%. Особенно существенно при этом увеличение бутан-бутиленовой фракции от 32,9 до 45,9%.

Выводы. Таким образом, разработанный высокоактивный и стабильный катализатор крекинга вакуумного газойля Al(2,5)NaНММ+HLaY с получением 56,4% бензина рекомендуется для практического использования. Показана стабильность контакта после термopаровой обработки и высокая конверсия крекируемого сырья. Отмечено, что газы крекинга ВГ содержат большие количества олефинов.

Работа выполнена по гранту 0220/ГФ4 комитета науки «Министерство образования и науки Республики Казахстан».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. // Под ред. С.Н. Хаджиева. М: Химия. - 1982. - С. 280.
 [2] Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. - М: Химия, «Колос», 2004. - С. 456.
 [3] Рябов В.Д. Химия нефти и газа. М: ИД «Форум – ИНФРА - М», - 2014. - С. 287.

- [4] Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысыков А.И., Парунин П.Д., Семейкина В.С., Пармон В.Н. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья. *Успехи химии*, 2015. Т.84, №9, - С. 981-999.
- [5] Нефедов Б.К. Углубленная переработка нефтяных остатков как стратегическое направление развития нефтеперерабатывающей промышленности России в 2010 -2020 гг. *Катализ в промышленности*, 2010. №4, - С. 39-50.
- [6] Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Короткова Н.В., Горденко В.И. Разработка и внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга с контролируемым содержанием редкоземельных элементов. *Катализ в промышленности*, 2014. №5, С. 9-13
- [7] Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним. *Катализ в промышленности*, 2014. №5, - С.82-87.
- [8] Глазов А.В., Генералов В.Н., Горденко В.И., Доронин В.П., Дубков И.В. Новые катализаторы каталитического крекинга серии «Люкс»: опыт разработки, производства и эксплуатации на ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ», *Российский химический журнал*, 2007. Т.1, №4, - С.57 – 59.
- [9] Финевиц В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов. *Российский химический журнал*, Т.1, №4. - С.69-74
- [10] Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М: Академкнига, 2006. - С. 309 .
- [11] Закарина Н.А., Айтуганова Ш.Ж., Волкова Л.Д., Дәлелханұлы О. Активность и термостабильность HLaY-цеолитных катализаторов крекинга вакуумных газойлей с матрицей из монтмориллонита в H-форме пилларированного алюминием, *Нефтепереработка и нефтехимия*, №5, 2014. - С.19-22
- [12] Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. Recent Advances in the Control and Characterization of the Pore Structure of Pillared Clay Catalysts, «Catal. Rev», Vol.50, 2008. P.153- 221.
- [13] Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафанов А.В. Активированный синтез Al – пилларированного монтмориллонита, *Химия и химическая технология*, 2013. Т. 56, Вып 12, - С. 69-73.
- [14] Belaroui L.S., Millet J. MM., Bengueddach A. Characterization of Llalithe a new bentonite type Alderian clay, for intercalation and catalysts preparation. «Catal.Today», Vol. 88, 2004. P.279-286.
- [15] Бадмаева С.В. Каталитическая деструкция органических примесей сточных вод на Fe – пилларированных монтмориллонитах. I Jnt. Scool – Cont. «Catalysis for young scientist catalyst», Novosibirsk, 2002. P.179-180
- [16] Смирнов В.К., Ишмяров М.Х., Опыт эксплуатации шарикового катализатора каталитического крекинга Ц-100., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2003: научно-практическая конференция (Уфа, 21 мая 2003 г.), // Материалы научно-практической конференции. –Уфа. Изд-во ИНХТ, 2003.- С. 384.
- [17] Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. Учебное пособие / Ахметов С.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р., М.И. Баезитов; Под ред. С.А. Ахметова Спб: Недра, 2006. - С. 868.
- [18] Ганеев Г.Г., Амирханов К.Ш. Оптимизация лабораторного метода определения - активности катализаторов каталитического крекинга. *Башкирский химический журнал*, 2012. Т.19, №1, - С. 128-131.
- [19] Установка для определения активности миросферических катализаторов крекинга МАК- 10. Руководство по эксплуатации АИФ 2.779.065 РЭ
- [20] ОСТ 38 - 01161-78 "Катализаторы крекинга микросферические и молотые". Методы испытаний. М: 2009. - С. 86.
- [21] ОСТ 38 - 01161-79 "Катализаторы крекинга шариковые". Методы испытаний. М:Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР: Изд-во стандартов, 1979-01-01.
- [22] Устройство паростабилизации катализатора в атмосфере водяного пара. Линтел. УПСК - 10. Руководство по эксплуатации АИФ 2.983.009 РЭ

REFERENCES

- [1] The cracking of petroleum fractions on the zeolite-containing catalysts. Edited by C.N. Khadzhieva. *M. Chemistry*, **1982**, 280 (in Russ).
- [2] Manovyan A.K. Processing technology on energy support, *M:Chemistry* **2004**, 456 (in Russ).
- [3] Ryabov V.D. *Chemistry oil and Gas*, **2014**, 287 (in Russ).
- [4] Okunev A.G., Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Parumin P.D., Semejkina V.S., Parman V.N. *Uspehi himii*, **2015**, 84, 9, 981-999 (in Russ).
- [5] Nefedov B.K. *Catalysis in Industry*, **2010**, 4, 39-50 (in Russ).
- [6] Doronin V.P., Sorokina T.P., Liping P.V., Potapenko O.V., Korotkov N.V., Gordenko V.I. *Catalysis in Industry*, **2014**, 5, 9-13(in Russ).
- [7] Doronin V.P., Liping P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkov N.V., Gordenko V.I. *Catalysis in Industry*, **2014**, 5, 82-87 (in Russ).
- [8] Glazov A.V., Generalov V.N., Gordenko V.I., Doronin V.P., Dubkov I.V., *Russian Chemical Journal*, **2007**, 1,4, 57 – 59 (in Russ).
- [9] Finevich V.P., Alert N.A., Karpova T.R., Duplyakin V.K., *Russian Chemical Journal*, 4, 69-74 (in Russ).
- [10] Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Chemistry and technology of nano-dispersed oxides*. **2006**, 309, (in Russ).
- [11] Zakarin N.A., Aytuganova Sh.Z., Volkova L.D., Dalelhanuli O., *Neftepererabotka and neftehimija*, **2014**, 5,19-22(in Russ).
- [12] Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. *Catal. Rev*: **2008**, 50, 153- 221 (in Eng.).
- [13] Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V. *Chemistry and Chemical Engineering*, **2013**, 56, 1 12, 69-73 (in Russ).

- [14] Belaroui L.S., Millet J. M.M., Bengueddach A. *Catal.Today*, **2004**, 88, 279-286 (in Russ).
- [15] Badmaeva S.V. I Jnt. Scool-Cont. *Catalysis for yong scientist catalyst. Novosibirsk*, **2002**, 179-180 (in Russ).
- [16] Smirnov V.K., Ishmiyarov M.H. *Neftepererabotka and neftehimija*, **2003**, 384 (in Russ).
- [17] Akhmetov S.A. *Technology and equipment of processing of oil and gas. Textbook / Akhmetov S.A., Serikov T.P., Kuzeev I.R., Baezotov M.I., Ed. Akhmetov S.A. Spb: Nedra*, 2006, 868 (in Russ).
- [18] Ganeev G.G., Amirhanov K.S. *Bashkirskii himicheskii zhurnal*, **2012**, 19, 1, 128-131 (in Russ).
- [19] Apparatus MAK-10 for determining of the activity of microspheric cracking catalyst. *Operating Manual AMF 2.779.065 ER*.
- [20] OST 38 - 01161-78 "Microspheric and the ground racking catalysts", *Test methods*. 2009, 86 (in Russ)..
- [21] OST 38 - 01161-79 "The ball cracking catalysts" *Test methods*. M: The Ministry of Oil Refining and Petrochemical Industry of the USSR: Publishing House of Standards, 1979-01-01.
- [22] Apparatus of vaporotabilization of catalysts in water vapor atmosphere

МИКРОБЕЛСЕНДІЛІГІН АНЫҚТАУҒА АРНАЛҒАН МАК – 10 ҚОНДЫРҒЫСЫНДА АЛЮМИНИЙМЕН ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН МОНТМОРИЛЛОНИТ НЕГІЗІНДЕГІ HLaY – ЦЕОЛИТТИ КАТАЛИЗАТОРЫ ҚАТЫСЫНДА ВАКУУМДЫ ГАЗОЙЛДІҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ КРЕКИНГІН ЗЕРТТЕУ

Ш.Ж. Айтуғанова, Л.Д. Волкова, Н.А. Закаринна

(«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

Түйін сөздер: крекинг, катализатор, монтмориллонит, матрица, пилларирлеу.

Аннотация. Алюминиймен пилларирленген монтмориллонит негізіндегі HLaY – цеолитті катализатордың микробелсенділігі мен тұрақтылығы туралы мәліметтер келтірілген. Каталитикалық крекинг зерттеуіне арналған МАК – 10 (катализатор көлемі 5 мл) және стандартты ОСТ 38.01176-79 (катализатор көлемі 50 мл) қондырғыларындағы әртүрлі жылдамдықтарда, реакция нәтижесіндегі алынған өнімдердің шығымы келтірілген. Алынған нәтижелер салыстырылды. Алюминиймен пилларирленген Таған монтмориллониті негізіндегі HLaY – катализаторын тасымалдаушы ретінде қолдануға болатындығы ерекше айтылды. Бұл катализатор жанар майдың 56,4% шығымы бойынша өнеркәсіптік Ц – 100 катализаторынан асып түседі және де ЛЮКС ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ» сериялы катализатордың белсенділігіне (57%) сай келеді. 750⁰С температурада 6-сағаттық бумен өңдеу, катализатордың белсенділігін біраз ғана төмендететіндігі көрсетілді. Вакуумды газойлден жанар май алу үшін алынған белсенді және тұрақты катализаторды тәжірибеде қолдану мүмкіндігі туралы қорытынды жасалынды. Сонымен қатар, вакуумды газойлдың крекинг газдарының құрамында олефиндердің мөлшері көптігі және крекингіленген шикізаттың конверсиясының жоғары екендігі көрсетілген.

Әртүрлі типтегі, яғни түйір және микросфералы үлгілерге арналған қондырғыларда алюмосиликатты матрицадағы цеолитқұрамды катализаторлардың белсенділігі туралы мәліметтер зерттелінді. Зертханалық және өндірістік қондырғыларда катализатордың белсенділігі арттыруды қайта іске қосу туралы мәліметтер қарастырылды.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 82 – 86

NEW RAW MATERIALS FOR ENERGY-EFFICIENT PRODUCTION TECHNOLOGY OF WHITE PORTLAND CEMENT

A.Zh.Alzhanova., A.A.Bitekova, G. A. Suleimbek, E.S. Dubinina, G.Z.Turebekova,
G. Sh. Omashova, A.S. Naukenova, Sh.K. Shapalov, S.B.Zhumatayeva.

¹ M. Auezov South Kazakhstan State University, c. Shimkent,
Republic of Kazakhstan
g.ture@mail.ru

Keywords: Portland cement, clinker, cement raw sludge, sludge moisture mineralizer clinker.

Annotation: Analysis cost cements Kazakhstan plants shows that a fuel consumption cost of cement is 30-45%, 12- 15% power, the cost of raw materials and 20-30%. The cost of clinker fuel costs reach 60-70%. Therefore, reducing the cost of fuel and electricity in the cement industry is of great importance, as it allows to reduce production costs and to save significant amounts of energy. Reducing the moisture content of raw slurry with chemical additives can reduce specific heat consumption for clinker burning and po-vysheniyu performance rotary kilns. On evaporation of moisture shla-ma it required 35% of the total heat consumption. In addition to reducing sludge humidity (when entering their dry) compared to traditional batch firing 60 kcal / kg sni-zhaetsya fuel consumption. Especially effective replacement of silica-containing component domain, elektrotermofosfornymi and other slags, zo-lami TPP. Studies have shown the use of ash as a partial replacement of clay component in the wet process. In this case, you can expect an increase in productivity - by 5% and reducing coal consumption for the clinker burning 8%.

УДК 666.940

НОВОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕЛОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

А. Ж. Альжанова, А.А Битекова, Г. А. Сулеймбек, Е. С. Дубинина,
Г. З. Туребекова, Г.Ш.Омашева, А. С. Наукенова, Ш.К. Шапалов, С.Б. Жуматаева

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова г. Шымкент,
Республика Казахстан

Ключевые слова: портландцемент, клинкер, сырьевые цементные шламы, влажности шлама, минерализаторы, клинкерообразование.

Аннотация. Анализ себестоимости цементов казахстанских заводов показывает, что расход топлива в себестоимости цемента составляет 30-45%, электроэнергии 12- 15%, расходы на сырье и материалы 20-30%. В себестоимости клинкера затраты на топливо доходят до 60-70%. Поэтому снижение затрат на топливо и электроэнергию в цементной промышленности имеет большое значение, так как позволяет снизить себестоимость продукции и экономить значительные количества энергоресурсов. Снижение влажности сырьевого шлама с помощью химических добавок способствует уменьшению удельного расхода тепла на обжиг клинкера и повышению производительности вращающихся печей. На испарение влаги шлама требуется 35% общего расхода тепла. Кроме снижения влажности шлама (при вводе их в сухом виде) по сравнению с обжигом традиционной шихты на 60 ккал/кг снижается расход топлива. Особенно эффективна замена кремнеземсодержащего компонента доменными, электротермофосфорными и другими шлаками, золами ТЭС. Исследования показали возможность использования золошлаков в качестве частичной замены

глинистого компонента при мокром способе производства. При этом можно ожидать увеличения производительности - на 5% и снижение расхода угля на обжиг клинкера на 8%.

Введение

Портландцемент, являющийся в настоящее время одним из важнейших строительных материалов, это весьма энергоемкий продукт. Высокотемпературный обжиг клинкера и тонкий помол сырья, топлива и готовой продукции обуславливают значительный расход топлива и электроэнергии на отдельных переделах технологического процесса. Анализ себестоимости цемента казахстанских заводов показывает, что расход топлива в себестоимости цемента составляет 30-45%, электроэнергии 12- 15%, расходы на сырье и материалы 20-30%. В себестоимости клинкера затраты на топливо доходят до 60-70%. Поэтому снижение затрат на топливо и электроэнергию в цементной промышленности имеет большое значение, так как позволяет снизить себестоимость продукции и экономить значительные количества энергоресурсов [1].

Широкое использование в производстве цемента различных техногенных продуктов и отходов промышленности в качестве сырья и активных минеральных добавок позволяет экономить природные сырьевые ресурсы, снижает расходы на транспортировку и хранение отходов, на содержание хранилищ, снижает загрязнение окружающей среды, позволяет сохранить экологическую обстановку.

Методы исследования

Сырьевые цементные шламы - это полидисперсные, полиминеральные шламы, в которых твердая фаза представлена частицами известняка, кварца и других материалов, а жидкая - водой. По мере роста влагосодержания затраты тепла на испарение воды резко возрастают и при влажности шлама около 40% составляют примерно половину общего расхода тепла на обжиг клинкера - 613 ккал/кг. Поэтому наибольший эффект при снижении содержания воды в шламе может быть получен на заводах, использующих шлам высокой влажности.

В сырьевом цементном шламе каждая частичка известняка или кварца окружена коллоидной глинистой пленкой, на поверхности которой образуется адсорбционный слой ориентированных молекул воды [2,3]. Количество воды в шламе является одним из главных факторов, обуславливающих его текучесть. В настоящее время различают три формы связанной воды: химически связанная, адсорбционная (хемосорбированная) и капиллярно - связанная.

Снижение влажности сырьевого шлама с помощью химических добавок способствует уменьшению удельного расхода тепла на обжиг клинкера и повышению производительности вращающихся печей. На испарение влаги шлама требуется 35% общего расхода тепла. Снижение влажности шлама на 1% с 40% до 39% означает уменьшение расхода воды с 0,667 до 0,639 кг на 1 кг сухого сырья, т.е. на 4,2%. Расход тепла на испарение воды и перегрев пара уменьшается на 22 ккал/кг клинкера. Повышение производительности печи за счет снижения влажности шлама на 3-4% составит около 3-5% и примерно на столько же сокращается и удельный расход топлива [4]. Таким образом, ясно, что готовить шлам и обжигать необходимо при минимально возможной его влажности. Наименьшая влажность шлама определяется его способностью без затруднений транспортироваться по трубопроводам. Шлам, имеющий меньшую влажность, имеет и меньший объем. Вследствие этого уменьшается нагрузка на мельницы, шламовые насосы и бассейны, что приводит к уменьшению расхода электроэнергии для его транспортировки и перемешивания.

Химические вещества, используемые для разжижения сырьевых шламов можно разделить на три группы: защитные коллоиды, структурообразователи и коагуляторы. Защитные коллоиды адсорбируются на поверхности частичек и увеличивая толщину сольватных оболочек приводят к пластификации и снижению прочности дисперсной системы [5]. Ко второй группе веществ относятся все щелочные электролиты, к третьей - нейтральные или кислые соли и кислоты. Хорошую разжижаемость сырьевых цементных шламов при введении комплексных добавок можно объяснить аддитивностью разжижающего действия отдельных компонентов добавки. Водопотребность шлама, а также его разжижаемость в значительной мере зависят от количественного содержания молекулярно связанной адсорбционной воды, образующей гидратные оболочки. Определенную роль играет также иммобилизованная вода, механически

захваченная агрегатами структур. Адсорбционная вода определяет гидрофильность дисперсной системы.

Каолинит, из которого, в основном, состоит глинистая составляющая Састобинского шлама, обладает меньшей удельной поверхностью и обменной способностью по сравнению с другими глинистыми минералами. У каолина, способные к обмену катионы находятся только на внешней поверхности кристалла, а у бентонитов вследствие их способности к внутрикристаллическому набуханию, а также у монтмориллонита, катионный обмен может происходить также внутри кристалла. С увеличением степени набухания растет также удельная поверхность. Эти факторы - малая удельная поверхность и способность к ионному обмену каолинита Састобинского сырьевого шлама, обуславливают его значительное разжижение при введении исследованных нами добавок.

Основным и самым энергоемким переделом в производстве портландцемента является обжиг клинкера, потребляющий до 80% общей энергии. На выпуск 1 т клинкера по мокрому способу расходуется в среднем 210-230 кг >сл. топлива и 100-130 квт-ч электроэнергии. Следовательно, производительность печи и удельный расход топлива, при прочих равных условиях, зависят от разности температуры дымовых газов и материала. Чем ниже температура спекания материала, тем выше производительность печи и ниже расход топлива. При неизменной тепловой мощности печи снижение удельного расхода топлива повышает ее производительность. Таким образом, интенсификации процесса обжига и уменьшения расхода топлива можно добиться снижением температуры спекания клинкера, что достигается с помощью минерализаторов. Минерализаторами называются вещества, которые при содержании в сырьевой смеси в небольших количествах ускоряют процессы образования клинкерных минералов. К ним относятся фториды, кремнефториды, хлориды, карбонаты, сульфаты различных металлов, которые снижают температуру и улучшают процесс клинкерообразования. Минерализующее действие оказывают также ряд отходов промышленности: фосфогипс, электротермофосфорные шлаки, хвосты обогатительных фабрик, некоторые шлаки цветной металлургии. Минерализующее действие добавок на глинистые минералы сводится к ускорению процессов их дегидратации, разрушению кристаллической решетки и аморфизации продуктов разрушения. Отмечается и определенное влияние минерализатора на появление новых фаз и частичных эвтектик и расплавов. Все это вместе взятое повышает реакционную способность глинистой составляющей цементной сырьевой смеси в присутствии минерализаторов. Фтористые минерализаторы также снижают вязкость расплава, ускоряют взаимодействие СаО с С23 и кристаллизацию новых фаз. Другим путем снижения теплотрат на процесс клинкерообразования является снижение энтальпии клинкерообразования. Другой путь снижения расхода топлива на обжиг - это изменение минералогического состава клинкера. Разработаны белитосульфоалюминатный клинкер и цементы на его основе. Экономичным является замена глинистого компонента техногенными материалами. Кроме снижения влажности шлама (при вводе их в сухом виде) по сравнению с обжигом традиционной шихты на 60 ккал/кг снижается расход топлива. Особенно эффективна замена кремнеземсодержащего компонента доменными, электротермофосфорными и другими шлаками, золами ТЭС.

Результаты исследований

Было приготовлено 27 сырьевых смесей с различным вводом огара -1,2,3% огарок для смесей содержащих 5,10,15% золы и смеси двухкомпонентные (известняк + зола). Для каждой одинаковой дозировки и золы были приготовлены по три смеси с различным КН. Приготовление сырьевых смесей, образцов осуществляли описанным выше способом, обработку образцов производили резко в течении 40 мин при заданной температуре. С целью установления влияния условий обжига и остаточного углерода на прочность получаемого клинкера три смеси были обожжены постепенным обжигом по режиму. Эти же смеси приготовлены на предварительно прокаленной золе и обожжены по принятому, резкому обжигу. Для части экспериментов для определения прочности готовили цементные образцы по соответствующей методике, изложенной в лабораторном регламенте [5].

Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что оптимальный ввод для максимальной температуры обжига - 1450°C в смеси с содержанием золы до 15% находится в пределах 1-2%, а с содержанием золы > 15% этот оптимум несколько выше 2-3%, хотя изменение по прочности при увеличении гипса > 1% незначительное. Сравнение содержания SO₃ расчетного и фактического показывает что ~ 50% серного ангидрита улетучивается в процессе обжига. Химический анализ выборочных клинкеров, расчетные значения минералогического с вычетом CaO на связывание SO₃ в CaSO₄ приведены в таблице. Оптимальный минералогический состав, найденный иммерсионным микроскопическим методом характеризуется повышенным содержанием галита в смесях. Это свидетельствует в пользу того, что затраты кальция на образование CaSO₄ не уменьшают основность среды формирования галита, видимо за счет образования других клинкерных фаз.

Выводы

Результаты проведенных исследований показали возможность использования золошлаков в качестве частичной замены глинистого компонента при мокром способе производства. При этом можно ожидать увеличения производительности - на 5% и снижение расхода угля на обжиг клинкера на 8%.

Источник финансирования исследований

Источник финансирования исследований – научно-исследовательская лаборатория ИРЛИП ЮКГУ им. М.Ауезова. Источник финансирования исследования - ЮКГУ им. М.Ауезова.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ракишев Б.Р., Дауренбекова А.Н. Надежная база для развития промышленности строительных материалов Казахстана // Проблемы и пути инновационного развития горно-металлургической отрасли. Сборник научных статей Международ. НТК. – Алмата: 2014. – С.101-104
- [2] Классен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е. Техногенные материалы в производстве цемента: монография. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. – С.17-31.
- [3] Таймасов Б.Т. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник. – Шымкент: ЮКГУ им.М.Ауезова, 2014.-С.262-277.
- [4] Taimasov V.T., Seitzhanov S.S., Khudyakova T.M., Alzhanova A.Zh., Nekipelov S.A., Dauletyarov M.S. Energy saving raw mixes for oil-well Portland cement production // Industrial technology and engineering. -2014. - №1 (10). – P. 77-84.
- [5] Афанасьева Н.И. Современное состояние минерально-сырьевой базы пуццолановых добавок для производства цемента // Цемент и его применение. 2015. №2. – С. 32-36.
- [6] ГОСТ Р54194-2010. Ресурсосбережение. Производство цемента. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности.
- [7] Государственная программа форсированного индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2010-2014годы. – Астана, 2010г.
- [8] Программа развития промышленности строительных материалов, изделий и конструкций Республики Казахстан.- Астана, 2004г.
- [9] Государственная программа жилищного строительства Республики Казахстан.- Астана, 2004г.
- [10] Таймасов, Б.Т. Тұтастырғыш заттардың химиялық технологиясы. Оқулық / Б.Т. Таймасов, А.Ж.Әлжанова. – Шымкент: М.Әуезов ат. ОҚМУ, 2013. –382 б.
- [11] Таймасов, Б.Т. Тұтастырғыш заттардың арнайы технологиясы. Оқулық / Б.Т. Таймасов, А.Ж.Әлжанова. – Шымкент: М.Әуезов ат. ОҚМУ, 2014. –325 б.
- [12] Классен, В.К. Технология и оптимизация производства цемента: краткий курс лекции: учеб. пособие / В.К.Классен. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. – 308 с.
- [13] Классен, В.К. Техногенные материалы в производстве цемента: монография / В.К. Классен, И.Н. Борисов, В.Е. Мануйлов; – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. – 126 с.
- [14] Лугинина, И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: учеб. пособие / И.Г. Лугинина. – Белгород: Изд-во БГТУ им. Г.Шухова, 2004.– Ч. 1. – 240 с.
- [15] Лугинина, И.Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: учеб. пособие / И.Г. Лугинина. – Белгород: Изд-во БГТУ им. Г.Шухова, 2004. – Ч. 2. – 199 с.
- [16] Таймасов, Б.Т. Технология производства портландцемента: учеб. пособие / Б.Т. Таймасов. – Шымкент: Изд-во ЮКГУ, 2004. –293с.
- [17] Энтин З.Б., Нефедова Л.С., Стржалковская Н.В. Золы ТЭС - сырье для цемента и бетона // Цемент и его применение. 2012. № 2. – С. 40-46.
- [18] Уфимцев В.М., Капустин Ф.Л., Пьячев В.А. Проблемы использования техногенного сырья в производстве цемента // Цемент и его применение. 2009. № 6. – С. 86-90.

REFERENCES

- [1] Rakishev B.R., Daurenbekova A.N. Nadezhnaja baza dlja razvitija promyshlennosti stroitel'nyh materialov Kazahstana // Problemy i puti innovacionnogo razvitija gorno-metallurgicheskoy otrasli. Sbornik nauchnyh statej Mezhdunarod. NTK. Almata: 2014. S.101-104
- [2] Klassen V.K., Borisov I.N., Manujlov V.E. Tehnogennye materialy v proizvodstve cementa: monografija. Belgorod: Izd-vo BGTU, 2008. S.17-31.
- [3] Tajmasov B.T. Himicheskaja tehnologija vjazhushhij materialov: Uchebnik. Shymkent: JuKGU im.M.Auezova, 2014.- S.262-277.
- [4] Taimasov B.T., Seitzhanov S.S., Khudyakova T.M., Alzhanova A.Zh., Nekipelov S.A., Dauletyarov M.S. Energy saving raw mixes for oil-well Portland cement production // Industrial technology and engineering. 2014. №1 (10). R. 77-84.
- [5] Afanas'eva N.I. Sovremennye sostojanie mineral'no-syr'evoj bazy puccolanovyh dobavok dlja proizvodstva cementa // Cement i ego primenenie. 2015. №2. – S. 32-36.
- [6] GOST R54194-2010. Resursoberezenie. Proizvodstvo cementa. Nailuchshie dostupnye tehnologii povysheniya jenergojeffektivnosti.
- [7] Gosudarstvennaja programma forsirovannogo industrial'no-innovacionnogo razvitija Respubliki Kazahstan na 2010-2014gody. – Astana, 2010g.
- [8] Programma razvitija promyshlennosti stroitel'nyh materialov, izdelij i konstrukcij Respubliki Kazahstan.- Astana, 2004g.
- [9] Gosudarstvennaja programma zhilishhnogo stroitel'stva Respubliki Kazahstan.- Astana, 2004g.
- [10] Tajmasov, B.T. Tұtastyрғыш zattardың himijalyқ tehnologijasy. Оқулық / B.T. Tajmasov, A.Zh.Әl'zhanova. Shymkent: M.Әuezov at. ОҚМУ, 2013. 382 b.
- [11] Tajmasov, B.T. Tұtastyрғыш zattardың arnajsы tehnologijasy. Оқулық / B.T. Tajmasov, A.Zh.Әl'zhanova. – Shymkent: M.Әuezov at. ОҚМУ, 2014.3 25 b.
- [12] Klassen, V.K. Tehnologija i optimizacija proizvodstva cementa: kratkij kurs lekcii: uceb. posobie / V.K.Klassen. Belgorod: Izd-vo BGTU, 2012. 308 s.
- [13] Klassen, V.K. Tehnogennye materialy v proizvodstve cementa: monografija / V.K. Klassen, I.N. Borisov, V.E. Manujlov; – Belgorod: Izd-vo BGTU, 2008. 126 s.
- [14] Luginina, I.G. Himija i himicheskaja tehnologija neorganicheskijh vjazhushhij materialov: uceb. posobie / I.G. Luginina. Belgorod: Izd-vo BGTU im. G.Shuhova, 2004. Ch. 1. 240 s.
- [15] Luginina, I.G. Himija i himicheskaja tehnologija neorganicheskijh vjazhushhij materialov: uceb. posobie / I.G. Luginina. – Belgorod: Izd-vo BGTU im. G.Shuhova, 2004. Ch. 2. 199 s.
- [16] Tajmasov, B.T. Tehnologija proizvodstva portlandcementsa: uceb. posobie / B.T. Tajmasov. Shymkent: Izd-vo JuKGU, 2004. –293s.
- [17] Jentin Z.B., Nefedova L.S., Strzhalkovskaja N.V. Zoly TJeS - syr'e dlja cementa i betona // Cement i ego primenenie. 2012. № 2. – S. 40-46.
- [18] Ufimcev V.M., Kapustin F.L., P'jachev V.A. Problemy ispol'zovanija tehnogennogo syr'ja v proizvodstve cementa // Cement i ego primenenie. 2009. № 6. – S. 86-90.

**АҚ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ ӨНДІРІСІНІҢ ЭНЕРГИЯ ҮНЕМДЕУШІ ТЕХНОЛОГИЯСЫНА
АРНАЛҒАН ЖАҢА ШИКІЗАТТАР**

**А. Ж. Альжанова, А.А Битекова, Г. А. Сулеймбек, Е. С. Дубинина,
Г. З. Туребекова, Г.Ш.Омашева, А. С. Наукенова, Ш.К. Шапалов, С.Б. Жуматаева.**

¹М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті
Шымкент қ., Қазақстан Республикасы

Түйін сөздер: Портландцемент, клинкер, цемент шикізат шламдары, шламның ылғалдылығы, минерализаторлар, клинкер түзілу.

Аңдатпа. Қазақстандық зауыттардың цементтерінің өзіндік құнын талдау көрсеткендей, цементтің өзіндік құнындағы отынның шығыны 30-45 %, электрэнергиясы 12-15 %, шикізат пен материалдардың шығыны 20-30 % құрайды. Клинкердің өзіндік құнындағы отын шығындары 60-70 % дейін жетеді. Сондықтан цемент өнеркәсібіндегі отын мен электрэнергиясының шығынын төмендету үлкен маңызға ие, себебі өнімнің өзіндік құнын азайтуға және энергия қорларының айтарлықтай мөлшерін үнемдеуге мүмкіндік береді. Шикізат шламының ылғалдылығын химиялық қоспалардың көмегімен төмендету клинкерді күйдіруге жұмсалатын жылудың меншікті шығынын азайтуға және айналмалы пештердің өнімділігін арттыруға септігін тигізеді. Шлам ылғалдылығының булануына жалпы жылу шығынының 35 % қажет болады. Шламның ылғалдылығын төмендетуден басқа (оларды құрғақ күйінде енгізгенде) дәстүрлі шихтаны күйдірумен салыстырғанда отын шығыны 60 ккал/кг азаяды. Әсіресе кремнеземқұрамдас құраушыларды домналы, электротермофосфорлы және өзге де шлактармен, ЖЭС күлдерімен алмастырудың тиімділігі жоғары. Зерттеулер күлдішлактарды өндірістің сулы тәсілінде сазды құраушының бір бөлігін алмастырғыш ретінде пайдалану мүмкіндігін көрсетті. Мұнда өнімділіктің - 5 %-ға артуын және клинкерді күйдіруге жұмсалатын көмір шығынының 8 %-ға төмендеуін күтуге болады.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 87 – 93

**ELECTRODEPOSITION OF CADMIUM SELENIDE
ON THE DIFFERENT ELECTRODES****A.K. Zhanabaeva, D.S. Puzikova, V.I. Yaskevich,
M.B. Dergacheva, N.N. Gudeleva, G.M. Khussurova**D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E: mail: m_dergacheva@mail.ru

Key words: electrochemical deposition, thin films, cadmium selenide, the molybdenum, titanium, a glassy carbon, FTO/ glass.

Abstract: The electrodeposition of the cadmium selenide thin films on the molybdenum, titanium, a glassy carbon, FTO/glass electrodes at different types of lighting was investigated. It is found that the change of concentration of Se (IV) in sulfuric acid electrolyte at a constant concentration of Cd (II) leads to a change in the content of elements in the composition of the deposited film. Change of concentration of Se(IV) ions from $8.30 \cdot 10^{-3} \text{M}$ to $6.0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ in initial solution approximates the composition of a film to the stoichiometric composition. It was found that for producing of composition of the electrodeposited films of CdSe, as close as possible to the stoichiometric composition, the contents of cadmium (II) ions in the electrolyte should be many times exceeded the content of selenium ions (IV). The ratio of concentration of ions of Se (IV):Cd (II) = 1:20 was reached. In the experiments, additional lighting of glassy carbon electrode by means of 50 W halogen lamps was used. Carrying out of electrolysis under diffuse light and darkness allows to obtain films with smaller content of Se, in comparison with the samples deposited with halogen lamp illumination, which also approximates composition of the film to the stoichiometric composition. In the case when the electrode is illuminated by means of the halogen lamp the cadmium selenide deposition with excess of selenium 8-10 at% are obtained.

At additional illumination reaction of reduction of selenium(IV) to selenide ions is activated and the possibility of selenium deposition by chemical reaction of ions Se (IV) with selenide ions is increased. The result of the elemental analysis of the films deposited under identical conditions has shown that the best films on composition are obtained on the glassy carbon electrodes.

The microphotographs of the surface demonstrate that by using of the glassy carbon electrode as a working electrode a more uniform film is obtained.

The photoelectric properties of the films of cadmium sulfide on the glassy carbon electrode are studied. The films of composition of Cd=48.67, Se=51.33 with thickness 2.0 and more microns and conductivity of p-type are obtained.

УДК 541.13+621.383

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ
НА РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ****А.К. Жанабаева, Д.С. Пузикова Д.С., В.И. Яскевич,
М.Б. Дергачева, Н.Н. Гуделева, Г.М. Хусурова**

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского г. Алматы, Казахстан.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, тонкие пленки, селенида кадмия, полупроводники, молибденовые, титановые, стеклоуглеродные, FTO/стекло.

Аннотация. Исследовано электроосаждение селенида кадмия на молибденовые, титановые, стеклоуглеродные, FTO/стекло электроды при различных типах освещения. Установлено, что изменение

концентрации Se(IV) в серноокислом электролите при постоянной концентрации Cd(II) приводит к изменению содержания элементов в составе осажденной пленки. Уменьшение концентрации селена от $8.30 \cdot 10^{-3} \text{M}$ до $6.0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Se(IV) в исходном растворе приближает состав пленки к стехиометрическому. Установлено, что для получения состава электроосажденных пленок CdSe, максимально приближенных к стехиометрическому составу, содержание ионов кадмия(II) в электролите должно во много раз превышать содержание ионов селена (IV). Достигнуто соотношение концентраций ионов Se(IV) : Cd(II) = 1:20. В экспериментах использовано дополнительное освещение стеклоуглеродного электрода с помощью 50 W галогенной лампы.

Проведение электролиза при рассеянном освещении и в темноте позволяет получить пленки с меньшим содержанием Se, по сравнению с образцами, осажденными при освещении галогенной лампой, что также приближает состав пленки к стехиометрическому. В том случае, когда электрод освещали с помощью галогеновой лампы получились осадки селенида кадмия с избытком селена 8-10 ат%. При дополнительном освещении активируется реакция восстановления селена до селенид ионов и увеличивается возможность осаждения селена за счет химической реакции ионов Se(IV) с селенид-ионами.

Результат элементного анализа пленок, осажденных при одинаковых условиях, показал, что лучшие по составу пленки получены на стеклоуглеродных электродах. Микрофотографии поверхности свидетельствуют, что при использовании стеклоуглеродного электрода в качестве рабочего получается более однородная пленка.

Изучены фотоэлектрические свойства полученных пленок селенида кадмия на стеклоуглеродном электроде. Получены пленки состава Cd=48,67, Se=51,33 с толщиной 2 и более микрон и р-типом проводимости.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке технологий получения соединений халькогенидов металлов. Особенностью халькогенидных соединений металлов является то, что они обладают полезными полупроводниковыми, фото- и люминесцентными свойствами, которые делают возможным их широкое применение в производстве солнечных батарей [1-3].

Одним из многообещающих полупроводниковых соединений является селенид кадмия.

Селенид кадмия обладает шириной запрещенной зоны 1,74 эВ, которая является оптимальной для преобразования солнечного излучения. Техническое применение широкозонного селенида кадмия заключается в создании фотоприемников и светодиодов видимого диапазона (0,4—0,7 мкм)[4].

До сегодняшнего времени для получения селенида кадмия используются многие методы, такие как высокотемпературные, вакуумные и многостадийные процессы [5-13].

Однако наиболее перспективным является электрохимическое осаждение селенида кадмия. Электроосаждение селенида кадмия отличается простотой и низкой стоимостью технологического обеспечения. Этот метод может быть использован при производстве тонких пленок на больших площадях.

В последние годы многие исследования сосредоточены на электрохимических синтезах селенида кадмия в виде тонких пленок [3,14,15], 2Д структур [16], наноструктур, включающих проволоки [17, 18], палочки [19] и точки [20]. Возможное влияние наноструктур на поведение CdSe анодов в фотоэлектрических ячейках обуславливает интерес к исследованию процесса его электрохимического осаждения и к особенностям нуклеации и роста осадков полупроводников в процессе электроосаждения при освещении.

Известны работы по электроосаждению CdSe на следующих электродах: платина, золото, кадмий, нержавеющая сталь, кремний. Однако такие электродные материалы как титан и стеклоуглерод (СУ) практически не исследованы.

Целью данной работы является проведение электроосаждения тонких пленок CdSe на различных электродах. Определение влияния освещения на состав пленок и определение оптимальных условий осаждения.

Методы исследования

Электроосаждение селенида кадмия выполняли на электродах (FTO/стекло, молибден, титан, стеклоуглерод) с площадью поверхности $1,5 \text{cm}^2$. Электроосаждение селенида кадмия проводилось в трехэлектродной термостатированной кварцевой ячейке с отдельными катодными и анодными пространствами потенциостатическим методом.

Электрохимические исследования выполнены с помощью прибора потенциостат ПИ-50-1.1 и программатора ПР 8. В качестве электрода сравнения использовался (Ag/AgCl) в насыщенном растворе хлорида калия. Вспомогательным электродом служила платиновая спираль. Фоновым электролитом служил раствор $0,45\text{MNa}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$. Эксперименты выполнены при комнатной температуре с перемешиванием электролита магнитной мешалкой. Дополнительное освещение осуществляли с помощью галогенной лампы мощностью 50 W. Серии опытов проводили при различных концентрациях ионов селена(IV) ($C_{\text{Se}}=8,30\cdot 10^{-3}\text{M}$; $6,0\cdot 10^{-3}\text{M}$; $4,3\cdot 10^{-3}\text{M}$) и постоянной концентрации ионов кадмия(II) ($C_{\text{Cd}}=8,30\cdot 10^{-2}\text{M}$). Полученные пленки промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе в темноте. Подложки с полученными пленками анализировали с целью определения элементного состава и определения морфологии поверхности.

Элементный анализ пленок на содержание компонентов и микрофотографии поверхности выполнены с помощью электронного сканирующего микроскопа с возможностями микроанализа «JSM 6610 LV» фирмы JEOL(Япония).

Результаты и их обсуждения

Первая серия экспериментов была выполнена по электроосаждению селенида кадмия на проводящем стекле (FTO/стекло) при одинаковых условиях осаждения без дополнительного освещения (рассеянное освещение). Концентрация сульфата кадмия составляла $8,30\cdot 10^{-2}\text{M}$ и селенистого натрия $8,30\cdot 10^{-3}\text{M}$. Исследовали элементный состав и микрофотографии пленок после электроосаждения в течение 40 минут. Состав пленки определяли для трех различных точек на поверхности. В таблице 1 приведены результаты анализа для точек расположенных в центре и по краям образца, а также усредненные значения. Результаты полученные в весовых процентах, затем обрабатывались и пересчитывались на атомные проценты.

Таблица 1 – Элементный состав свежесозданной пленки CdSe на FTO при $E=-0,7\text{В}$ $t = 25^\circ\text{C}$, 40 минут, при рассеянном освещении

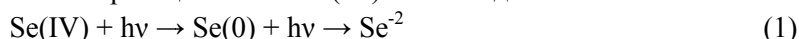
Все результаты в весовых %								Все результаты в атомных %		
Спектр	O	Si	S	Ca	Se	Cd	Итог	Спектр	Se	Cd
1	3,4	0,1	0,7	0,5	41,2	54,0	100,0	1	52,2	47,8
2	2,6	0,1	0,7	0,6	44,4	51,4	100,0	2	55,2	44,7
3	3,1	0,1	0,7	0,6	42,8	52,4	100,0	3	53,8	46,1
Среднее	3,0	0,1	0,7	0,6	42,8	52,6	100,0	Среднее	53,7	46,2

Из таблицы 1 видно, что в составе осадков имеются небольшие количества примесей серы которые могут попасть из электролита. Кремний кальций и кислород – это составляющие стеклянной подложки при толщине пленки 1,2 мкм. По массе в составе пленки определяется больше кадмия. Однако пересчет на атомные проценты показывает, что состав полученных осадков не точно отвечает стехиометрическому составу CdSe. Содержание селена примерно на 5-7 ат% больше, чем кадмия. Поэтому в следующих экспериментах уменьшили концентрацию селена Se(IV) в электролите до $6,0\cdot 10^{-3}\text{M}$ и использовали различные условия освещения электрода. В этих экспериментах использовали в качестве рабочего стеклоуглеродный электрод.

Таблица 2 – Элементный состав свежесозданных пленок CdSe на стеклоуглеродном электроде при различном освещении. $E=-0,7\text{В}$, $t = 25^\circ\text{C}$, время осаждения 30 минут

Подложка	Потенциал, время	Содержание Cd и Se ат%	Состав электролита	Толщина пленки	Освещение
СУ – 4	-0,7В 30 мин	Cd – 48,13 Se – 51,87	Сернокислый эл-т, pH=2,2 $8\cdot 10^{-2}\text{M Cd(II)}$ $6\cdot 10^{-3}\text{M Se(IV)}$	1,2 мкм	В темноте
СУ – 2	-0,7В 30 мин	Cd – 50,81 Se – 49,19	Сернокислый эл-т, pH=2,2 $8\cdot 10^{-2}\text{M Cd(II)}$ $6\cdot 10^{-3}\text{M Se(IV)}$	2,5 мкм	Рассеянное
СУ – 3	-0,7В 30 мин	Cd – 43,66 Se – 56,34	Сернокислый эл-т, pH=2,2 $8\cdot 10^{-2}\text{M Cd(II)}$ $6\cdot 10^{-3}\text{M Se(IV)}$	1,0 мкм	С галогенной лампой

Из результатов анализа, приведенных в таблице 2, видно, что при рассеянном освещении в выбранных условиях получено наиболее близкое к стехиометрическому соотношение содержания кадмия и селена. Причем содержание селена несколько меньше, чем кадмия. При этом толщина пленки составляла 2.5 мкм и была больше, чем полученная в других условиях освещения. Осаждение в темноте позволило получить пленку с небольшим избытком селена. В том случае, когда электрод освещали с помощью галогенной лампы получились осадки селенида кадмия с избытком селена 8-10 ат%. Это подтверждает, что при дополнительном освещении активируется реакция восстановления селена до селенид ионов по уравнению (1) и увеличивается возможность осаждения селена за счет химической реакции ионов Se(IV) с селенид-ионами.

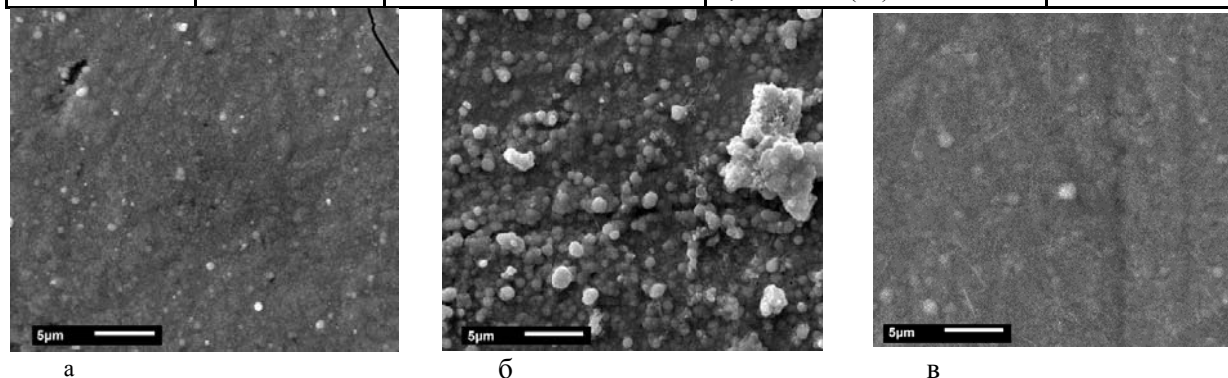


Сопоставление результатов электроосаждения селенида кадмия на различных электродах (стеклоуглерод, молибден, титан) провели в условиях рассеянного освещения, при температуре 25°C. Концентрация ионов селена (IV) в электролите, была уменьшена до $4,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ и соотношение концентраций кадмия к селену в электролите составило Cd:Se= 20:1.

В таблице 3 сопоставлены результаты электроосаждения селенида кадмия на стеклоуглеродный, молибденовый и титановый электроды при потенциале -0,7В в течение 30 минут при рассеянном освещении и уменьшенной концентрации ионов селена в электролите. Из таблицы 3 видно, что на стеклоуглеродном и молибденовом электроде осаждается повышенное содержание селена относительно стехиометрии соединения CdSe, несмотря на то, что концентрация ионов селена была уменьшена в полтора раза, по сравнению с условиями осаждения по таблице 2. Это свидетельствует о том, что даже при таком большом избытке ионов кадмия в электролите реализуются условия преимущественного восстановления и осаждения селена на электроде. В то же время отмечено, что на титановом электроде осаждается больше кадмия, чем селена при тех же условиях осаждения. Толщина осадившейся пленки CdSe отличается больше чем в два раза для различных электродов. Наибольшая толщина отмечена для стеклоуглеродного электрода.

Таблица 3 - Элементный состав свежесозаженных пленок CdSe при E=-0,7В, t = 25°C, 30 минут, при рассеянном освещении на различных электродах

Электрод-подложка	Потенциал, время	Содержание Cd и Se ат%	Состав электролита	Толщина пленки
Стекло-углерод	-0,7В 30 мин	Cd – 48,67 Se – 51,33	Сернокислый эл-т $8,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Se(IV)	2 мкм
Молибден	-0,7В 30 мин	Cd – 48,72 Se – 51,28	Сернокислый эл-т $8,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Se(IV)	0,65 мкм
Титан	-0,7В 30 мин	Cd – 53,53 Se – 46,47	Сернокислый эл-т $8,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Cd(II) $4,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Se(IV)	0,8 мкм

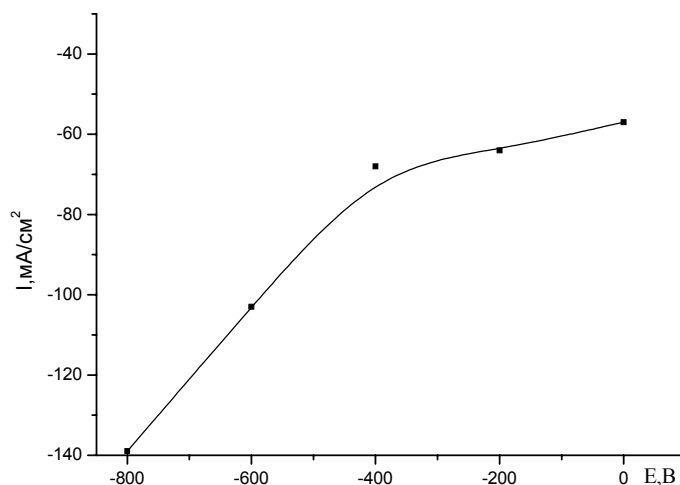


а) на стеклоуглероде б) на молибдене в) на титане

Рисунок 4 - Микрофотографии свежесозаженной пленки CdSe, E=-0,7В, t = 25°C, на различных электродах при одинаковом увеличении ($\times 3000$)

Микрофотографии поверхности этих пленок свидетельствуют, что более однородная пленка получена на стеклоуглеродном электроде. На молибденовом электроде поверхность осадка рыхлая, наблюдаются трещины и глобулярные образования. На титановом электроде также отмечены крупные круглые, а в ряде случаев игольчатые образования. Минимальный размер частиц, определенный на стеклоуглеродном электроде составил 100-200 нм.

Измерение фотоэлектрических свойств для CdSe покрытий на стеклоуглеродных электродах проводили путем измерения величины тока при заданных потенциалах при освещении галогенной лампой мощностью 50Вт (рисунок 5). Освещение проводилось со стороны покрытия CdSe. Поляризация осуществлялась от потенциала $E = -800$ мВ до 0 мВ.



Раствор: $0,3\text{MNa}_2\text{SO}_3$

Рисунок 5 - Фотополяризационная кривая для пленок CdSe, осажденных при $-0,6\text{В}$ в течении 30 мин из сернокислого электролита.

На рисунке 5 представлена фотополяризационная кривая, снятая с полихроматическим освещением для пленки CdSe осажденной на СУ электрод. При наложении отрицательных потенциалов фиксируются катодные токи, которые свидетельствуют о р-типе проводимости образца CdSe/СУ.

Выводы

Установлено, что для получения состава электроосажденных пленок CdSe, максимально приближенных к стехиометрическому составу, содержание ионов кадмия(II) в электролите должно во много раз превышать содержание ионов селена (IV). Использованный в работе сернокислый электролит ($\text{pH}=2,2$) с соотношением Cd:Se=20:1 позволил получить содержание элементов в осадке Cd=48,67, Se=51,33 на стеклоуглеродном электроде.

Получены на стеклоуглеродном электроде пленки более однородные, с соотношением кадмия к селену приближенным к стехиометрическому, с толщиной 2 и более микрон и р-типом проводимости. Использование стеклоуглерода в качестве рабочего электрода показало лучшие результаты по сравнению с молибденом и титаном. Подтверждена фотоактивность пленок CdSe на стеклоуглеродном электроде.

Источник финансирования исследований - грант МОН РК ГФ/4-0217

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mathew X., Thompson G. W., Singh V. P., McClure J. C., Velumani S., Mathew N. R., P. J. Development of CdTe Thin Films on Flexible Substrates // A Review Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. №76. P. 293 - 303.
- [2] Shen C, Zhang X, Li H. Effect of pH on the Electrochemical Deposition of Cadmium Selenide Nanocrystal Films // Mater. Sci. Eng. B. 2001. №84. P. 265-270.

- [3] Kutzmutz St, Larng G, Heusler K.E. The electrodeposition of CdSe from alkaline electrolytes // *Electrochimica Acta*. 2001. № 47. P. 955–965. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00794-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00794-0)
- [4] Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплав на их основе. -М.:Наука. 1975. – 65с.
- [5] Baban C, Rusu G. I, Prepelita P. On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2005. V.7. №2. P. 817–821.
- [6] Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. - М: Мир, 1986.- 253 с.
- [7] Nitshe R., Bolsterli H. N., Lichtensteiger M. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1961. V. 21. P. 199.
- [8] Hosche P., Konak C. Czech. // *J. phys.* 1963. V. 13, № 10. P.145-153.
- [9] Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. -М.:Наука. 1967. – 125с.
- [10] Im S. H., Lee Y. H., Seok S. I. Photoelectrochemical solar cells fabricated from porous CdSe and CdS layers. // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 5665–5669.
- [11] Elahi M., Ghobadi N. Structural, Optical and Electrical Properties of CdSe Nanocrystalline Films // *Iranian Physical Journal*. 2008. V. 2-1. P. 27-31.
- [12] Bube R.H., Buch F., Fahrenbruch A.L., Ma Y.Y., Mitchell K.W. Photovoltaic energy conversion with n-CdS-pCdTe heterojunction and other II-VI junctions. // *IEEE Trans. Electron Dev.* 1977. ED-24. P. 487-492.
- [13] Chan D.S.H., Hill A.E. // *Thin Solid Films*. 1976. V. 35. P.337.
- [14] Biernkowski K., Strawski M., Maranowski B., Szklarczyk M. Studies of stoichiometry of electrochemically grown CdSe deposits // *Electrochim. Acta*. 2010. № 55. P. 8908–8915. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.024>
- [15] Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W // *Progr. Photovolt.: Res. Appl.* 2005. № 13. P. 713.
- [16] Ковалев А.А., Жвавий С.П., Зыков Г.Л. Динамика лазерно-индуцированных фазовых переходов в теллуриде кадмия // *Физика и техника полупроводников*. 2005. Том. 39. Вып. 11. С. 1345-1349.
- [17] Birkmire R.W., Eser E. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1997. № 27. P. 625.
- [18] Gopakumar N., Anjana P.S., Vidyadharan Pillai P.K. Chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications // *J. Mater. Sci.* 2010. № 45. P. 6653-6656.
- [19] Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar. Photoinduced cathodic deposition of CdTe nanoparticles on polycrystalline gold substrate // *Electrochem. Comm.* 2007. №. 9. P. 1293–1297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.037>
- [20] Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А. Электрохимические и фотоэлектрохимические реакции теллура и селена при восстановлении на стеклоуглеродном электроде. VII международная научно-практическая конференция “Актуальные достижения европейской науки”. - Болгария, 17-25 июня 2011 г. С. 6-21.

REFERENCES

- [1] Mathew X., Thompson G. W., Singh V. P., McClure J. C., Velumani S., Mathew N. R., *A Review Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2003**, 76, 293 - 303. (in Eng).
- [2] Shen C., Zhang X., Li H. *Mater. Sci. Eng. B*. **2001**, 84, 265-270. (in Eng).
- [3] Kutzmutz St, Larng G, Heusler K.E. *Electrochimica Acta*. **2001**, 47, 955–965. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00794-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00794-0). (in Eng).
- [4] Abrikosov N.H. et all. Semiconductor chalcogenides and alloys on their bases. *M.: Nauka.* **1975**, p. 65 (in Russ).
- [5] Baban C., Rusu G. I, Prepelita P., *Journal of optoelectronics and Advanced Materials*. **2005**, 7, 817–821. (in Eng).
- [6] Chopra K., Das C. Thin solid films. *M: Mir*, **1986**, 253 p (in Russ).
- [7] Nitshe R., Bolsterli H. N., Lichtensteiger M. *J. Phys. Chem. Solids*. **1961**, 21, 199. (in Eng).
- [8] Hosche P., Konak C. Czech. *J. phys.* **1963**, 13, 10, 145-153. (in Eng).
- [9] Abrikosov N.H. et all. Semiconductor compounds and their synthesis and properties. *M.: Nauka.* **1967**, 125p. (in Russ).
- [10] Im S. H., Lee Y. H., Seok S. I. *Electrochimica Acta*. **2010**, 55, 5665–5669. (in Eng).
- [11] Elahi M., Ghobadi N. *Iranian Physical Journal*. **2008**, 2-1, 27-31. (in Eng).
- [12] Bube R.H., Buch F., Fahrenbruch A.L., Ma Y.Y., Mitchell K.W. *IEEE Trans. Electron Dev.* **1977**, ED-24, 487. (in Eng).
- [13] Chan D.S.H., Hill A.E. *Thin Solid Films*. **1976**, 35, 337. (in Eng).
- [14] Biernkowski K., Strawski M., Maranowski B., Szklarczyk M. *Electrochim. Acta*. **2010**, 55, 908–8915. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.024>. (in Eng).
- [15] Ethenakis V., Fuhrmann M., Heiswer J., Lanzirotti A., Fitts J., Wang W. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.* **2005**, 13, 713. (in Eng).
- [16] Kovalev A.A, Jvaviy S.P, Zikov G.L. *Fizika I tehnika poluprovodnikov*. **2005**, 39,11, 1345-1349. (in Russ).
- [17] Birkmire R.W., Eser E. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 625. (in Eng).
- [18] Gopakumar N., Anjana P.S., Vidyadharan Pillai P.K. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 6653-6656. (in Eng).
- [19] Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar. *Electrochem. Comm.* **2007**, 9, 1293–1297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.037>. (in Eng).

[20] Dergacheva M.B., Penkova N.V., Urazov K. A., Maeva K.A. *VII international science-practice conference "Actual achievement of europe science"*. Bulgaria, 17-25 june 2011, 6-21. (in Russ).

ӘРТҮРЛІ ЭЛЕКТРОДТАРДА КАДМИЙ СЕЛЕНДІ ЭЛЕКТРОТҮНДЫРУ

**Ә.Қ. Жаңабаева, Д.С. Пузикова Д.С., В.И. Яскевич,
М.Б. Дергачева, Н.Н. Гуделева, Г.М. Хусурова**

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

Түйін сөздер: электрохимиялық тұндыру, жұқа қабықтар, кадмий селен, жартылай өткізгіштер, молибден, титан, шыны көміртек, FTO шыны.

Аннотация. Молибден, титан, шыны көміртек, FTO шыны жұмыс электродтарында кадмий селенді әртүрлі жарықтандыру типтерінде электротұндыру зерттелді. Күкірт қышқылды электролитте Cd(II) тұрақты концентрациясында Se(IV) концентрациясын өзгерту тұндырылған пленкада құрамындағы элементтердің мөлшерін өзгертетіндігі анықталды. Берілген ертіндідегі селеннің концентрациясын Se(IV) $8.30 \cdot 10^{-3}$ М-ден $6.0 \cdot 10^{-3}$ М дейін азайту пленканың құрамы стехиометриялыққа жуықтайды. Электротұндырылған CdSe пленкалардың құрамы максималды стехиометриялық құрамға жақын құрамдар алу үшін, электролит құрамындағы кадмий(II) иондары селен (IV) иондарына қарағанда әлдеқайда көп болу керек екендігі анықталды. Кадмий және селен иондарының қатынасы Se(IV) : Cd(II) = 1:20 жеткізілді. Экспериментте 50 W галоген лампаның көмегімен шыны көміртекті қосымша жарықтандыру қолданылды.

Электролизді шашыраңқы жарықтандыруда және қараңғыда жүргізу құрамды стехиометриялыққа жақындататын галогенді лампамен жарықтандырылған үлгілерге қарағанда құрамдағы Se аз пленкалар алуға мүмкіндік туғызады. Бұл жағдайда, яғни электродты галоген лампамен жарықтандырғанда селен 8-10 ат% артық кадмий селен тұнбасы алынды. Қосымша жарықтандыру кезінде селенді селенид-иондарына дейін тотықсыздандыру реакциясы белсендейді және Se(IV) иондарының селенид-иондарымен химиялық реакциясы нәтижесінен селенді тұндыру мүмкіндігі артады.

Бірдей жағдайда тұндырылған пленкалардың элементтік анализ нәтижелері құрамы жақсы пленкалар шыны көміртек электродында алынғанын көрсетті. Беттің микрофотографиясы жұмыс электроды ретінде шыны көміртек электродын қолдану біртегіс пленкалар алуға болатынын көрсетті.

Шыны көміртек электродында алынған кадмий селен пленкаларының фотоэлектрикалық қасиеттері зерттеп танылды. Құрамы Cd=48,67, Se=51,33, қалыңдығы 2 және оданда көп микрон және өткізгіштігі р-тип болатын пленкалар алынды.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 94 – 101

THE STUDY OF INFLUENCE OF FEED PRETREATMENT TO IMPROVE THE YIELD OF BIOGAS

¹ZH.N. Kaipova, ¹M.I. Sataev, ²S.N. Redyuk, ³A.V. Garabadzhiu, ¹B.ZH. Mutaliev

(¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan, Tauke Khan 5, Shymkent, Kazakhstan

²University of Southern Methodist, State of Dallas, United States

³Saint Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

E-mail: zhanar.kaipova@mail.ru)

Key words: biomass, microscopy, straw, silica, lignin.

Increasing pollution, disturbance of the heat balance of the atmosphere gradually lead to global climate change. Deficiency of energy and limited fuel resources with all the growing acuteness show the inevitability of widespread use of alternative and renewable forms of energy.

The purpose of this study was to increase the digestibility of cellulose and lignin waste, such as straw of various plants (wheat, rice, barley, etc.), And increasing the yield of biogas, with a pre-treatment with sodium hydroxide (NaOH), and microwave irradiation. Ligno-cellulose waste pre-treated with NaOH by soaking overnight at the various NaOH concentrations (1.2, 3, 4, 6, 8%) and adding to microwave irradiation (30 min, 720 W, 180 °C). It has been found that the best pre-treatment occurs in 4% NaOH solution and SG 30 minute microwave irradiation, which results in 70.0% reduction in lignin content, and 89% reduction of silicon dioxide. This increased digestibility by reducing the content of lignin and silica, resulting in an increased biogas production to 60%. Electron microscopy revealed the pretreated straw destruction lignocellulosic structure resulting from tearing the various layers of straw and other plant cell wall materials.

БИОГАЗДЫҢ ӨНІМДІЛІГІН АРТТЫРУ ҮШІН ШТКІЗАТТЫ АЛДЫН АЛА ӨНДЕУДІҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

¹Ж.Н. Кайпова, ¹М.И. Сатаев, ²С.Н. Редюк, ³А.В. Гарабаджиу, ¹Б.Ж. Муталиева

(¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Тәуке хан 5, Шымкент қ, Қазақстан;

²Университет Южно-Методистский, штат Даллас, США;

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт,

г. Санкт-Петербург Российская Федерация

E-mail: zhanar.kaipova@mail.ru)

Тірек сөздер: биомасса, микроскопия, сабан, кремний диоксиді, лигнин.

Қоршаған ортаның ластануының өсуі, атмосферадағы жылулық балансының бұзылуы климаттың ғаламдық өзгерісіне біртіндеп алып келуде. Энергияның жетіспеушілігімен жанармай қорларының шектеулілігі дәстүрлі емес және қайта өңделетін энергия түрлерін кеңінен пайдаланудың қажеттілігі күннен күнге арта түсуде.

Қазіргі зерттеудің мақсаты целлюлозамен лигнині бар қалдықтардың, яғни сабан тектес өсімдіктердің (бидай, күріш, арпа және т.б.) сіңірілуін жоғарылату және натрий гидроксидімен (NaOH) және микротолқынды сәулеленудің көмегімен алдын ала өңдеу арқылы биогаздың өнімділігін арттыру болып табылады. Лигно-целлюлозасы бар қалдықтарды алдын ала NaOH көмегімен NaOH-нің түрлі концентрациясында (1,2, 3, 4, 6, 8%) бір күн бойына жібіту арқылы және оны микротолқынды сәулеленумен (30 мин, 720 Вт, 180 °C) толықтырып өңдеді. Белгілі болғандай, қалдықтарды NaOH 4%-дық ерітіндісінде және 30 минут микротолқынды сәулеленуге ұшырату арқылы алдын ала өңдеу қолайлы болып шықты. Нәтижесінде, лигниннің мөлшері 70% -ға, ал кремний диоксидінің мөлшері 89% төмендеуі анықталды.

Лигнинмен кремний диоксидінің мөлшерінің азаюы салдарынан биогаздың өнімділігі 60% дейін көтерілді. Электронды микроскопия сабандағы және де басқа да өсімдік шикізаттарының жасушалық қабырға қабатының ыдырауынан алдын ала өңделген сабандағы лигнинді целлюлозалық құрылымның бұзылғандығын көрсетті.

Кіріспе

Биомасса – ең арзан және жинақталатын және қайта өңделетін энергияның ірі масштабы кескіні. Жыл сайын жер бетіндегі биомассаның өсуі 200 млрд. т құрайды, ол эквивалентті түрде 3×10^{21} Дж болады. Бұл көрсеткіш жер бетіндегі барша адамзаттың пайдаланатын жылдық энергиясынан шамамен 10 есеге артық. Электр энергиясына, жылу энергиясына қарапайым, табиғи жанармай алу үшін биомасса энергиясын айналдыру жүйесі қажетінше түрлі. Барлық технологиялармен әдістерге қарамастан биомассаның сұйық немесе газ тәріздес жанармайға айналдыруын жетілдіру үшін үлкен қорға ие.

Ауылшаруашылығы үшін пайдалы биогаз өндірісі биогаз қондырғыларында органикалық қалдықтарды арзан өңдеуге мүмкіндігі бар. Бұл технологияның қоршаған ортаға тигізер пайдасын түсінген адамдар арасында күннен күнге жақтастары артуда [1-5].

Биогаз өндірісі үшін түрлі өндірістік және тұрмыстық қалдықтар пайдаланылады.

Қазіргі таңда, көпетеген ғалымдар жанармайдың сұйық және газ тәріздес түрлерін өсімдік тектес шикізаттардан, яғни құрамында лигнинмен целлюлозаның үлкен мөлшері бар қайта өңделетін шикізаттардан алу әдістері жайлы мәселенің маңыздылығын талқылауда. Мұндай шикізаттар микроағзалармен нашар қорытылады, дегенмен оларды биогаз алу үшін пайдалануға болады, себебі мұндай шикізаттардың қоры шектеулі емес. Сондықтан, өңделуі қиын шикізаттардан биогаз сияқты маңызды өнімді алу технологиясын жасау өзекті болып табылады. Сабан лигноцеллюлозаға бай материал болып табылады, ол целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин сияқты органикалық заттарға бай. Әдетте, оларды өртеу арқылы өңдейді, соның салдарынан қоршаған ортаның ластайды. Оның орнына бұл шикізаттарды биологиялық жанармай ретінде пайдалануға болады. Сабанның және басқа да өсімдік тектес шикізаттардың нашар қорытылуы, олардың құрамындағы лигниннің, кремний диоксидінің көп мөлшеріне және де қоректік заттардың микрофлора үшін аздығы үлкен мәселе болып табылады.

Кейбір елдерде, осындай нашар қорытылатын лигноцеллюлозалы шикізаттанды өңдеу арқылы сұйық және газ тәріздем жанармай түрлерін, сонымен қатар, басқа да химиялық заттарды алу үшін жаңа технологиялар жасалуда. Өсімдік тектес шикізатты алдын ала өңдеу әдістерін пайдалану және оларды ары қарай ферментативті гидролизді үрдіспен қатар көмірсудан биогазға және басқа да заттарға биотехнологиялық айналдыру әдісі биогаздың құнын шамамен үш есеге төмендетеді.

Энергия алу үшін құрамында лигно-целлюлозасы бар биомассаны пайдалану бойынша технология жасауға деген қызығушылық барынша арта түсуде. Қайта өңдеу арқылы алынатын энергияның басқа да түрлерінің арасында ауыл шаруашылығы малдарымен қалдықтарынан алынуы мүмкін болған биогаз толық басқарылатын және келешегі бар энергияның қайнар көз болып табылады. Биогаз анаэробтық ашу арқылы жинақталады және тиімділігі, құны және қалдықтардан энергияға айналған кезінде қоршаған ортаға тигізер әсері бойынша тиімді болып табылатын жоғары температурасымен (жағу арқылы) бәсекеге қабілетті болуы мүмкін [6].

Биогаздың түзілуі гидролитикалық, ацитогендік және метаногендік бактериялардан құралған микроағзалардың консорциумымен жүзеге асырылады. Биогаздың құрамы келесідей: CH_4 (55–70%), CO_2 (27–45%), H_2 (1–4%), N_2 (1,0–2,0%), H_2S (0,1–1,0%), CO (1–4%), O_2 (0,2–0,4%), H_2S (0,1–1%) және су булары (2–4%) [7, 8].

Өсімдік шикізаты құрамында лигно-целлюлозасы бар биомасса болып табылады, ол барша әлемде биоэнергия өндірісі үшін субстрат ретінде пайдаланылуы мүмкін. Мысалы, күріш сабанының құрамында лигно-целлюлоза бар: целлюлозасы (32–47%), гемицеллюлозасы (19–27%) және лигнині (5–24%), сонымен қатар, олар бір бірімен кешенді бірігу арқылы байланысқан.

Гемицеллюлоза лигнинмен целлюлоза арасындағы байланыс қызыметін атқарып, барлық целлюлоза-гемицеллюлоза-лигнин желісінің қатандығын қамтамасыз етеді. Сабанның құрамындағы лигниннің мөлшері аз, ал кремний диоксидінің мөлшері жоғары [9, 10]. Сондықтан, құрамында лигно-целлюлозасы бар шикізаттар целлюлозаның микробтар бірлестігіне био қол жетімділігін арттыру мақсатында алдын ала өңдеуді қажет етеді. Бұрынырақ шикізатты алдын ала

өңдеу жүргізілген және ұсынылған [11, 12]. Ондай әдістердің бірі – ол, өсімдік негіздегі биомассаның физикалық және химиялық өзгерстеріне алып келетін, алдын ала гидролизбен өңдеу болып табылады [13, 14].

Микротолқындармен өңделген өсімдік шикізатында өңделмеген шикізатпен салыстырғанда глюкозаның өнімділігі 24,5% ұлғаяды [15]. Өсімдік шикізатын алдын ала өңдеудің басқа да түрлері бар, яғни, қышқылдармен, сілтілермен өңдеу арқылы құрамында целлюлозасы бар шикізаттарды ыдыратуға және метанның өнімділігінің арттыруға болады [16, 17]. Кейбір авторлар алдындары атап өткендей, биогаз өндірісінде шикізатты сілтімен өңдеу тиімді болып табылады. Ол метанның өнімділігін шамамен 100% дейін ұлғайтады [18-20]. Сонымен қатар, қоректік заттардың микроағзаларға қол жетімділігін жақсарту мақсатында микротолқынды сәулеленудің әсерін зерттеген жұмыстар болған [21]. Осылайша, шикізатты алдын ала өңдеу үшін түрлі әдістерді ұштастыру арқылы биогаздың өнімділігін айтарлықтай жоғарылатамыз [22, 23]. Сонымен қатар, шикізатты алдын ала өңдеу арқылы биогазды алу бойынша мағлұматтар өте аз, сондықтан, қайта өңделетін энергия көздерінің технологиясын дамыту үшін осы аудандағы зерттеулер өзекті және тиімді болып қала береді.

Зерттеу нысандарымен әдістері

Әр түрлі егіндерді жинаудан қалған сабан қалдықтарды анаэробтық ашыту үшін юиогаз қондырғысы пайдаланылды. Ол метандық божу жүзеге асырылатын көлемі 500 мл биореактордан; биореакторға қажетті температураны ұстап тұру үшін арналған ультротермостаттан; ортаның тепературасын қадағалап отыратын термометрден; шыны электродтан және рН-метрдің көмегімен рН өлшеп салыстыру үшін салыстырмалы электродтан; қажетті ылғалдылықты ұстап тұру үшін және рН реттеу үшін ерітінділерге арналған ыдыстан құралған.

1. Қалдықтарды ашытуға дайындау. Қалдықтады дайындау үшін ылғалдылығы 50%-ға дейін ылғалдандырылған массасы 200 г сынама алынды.

Ашыту. Дайындалған қалдықтарды және метантүзуші бактериялар мәдениетін биореакторға енгізіледі. Ашыту барысында оңтайлы температурамен рН ұстап тұрады. Қажет болған жағдайда, түзілген қышқылдарға 0,1 мл NaOH ерітіндісін қосып отырады.

2. Қалдықтардың микрофлорасын талдау.

Түрлі топтағы бактериялардың мөлшерін микроскопия арқылы өскен колонияларды санау үшін қатты элективті ортада дайындалған суспензияны сеуіп өсіру арқылы анықталған. Қоректік орта ретінде элективтік қоректік орта дайындау және жинақталған мәдениетті алу бойынша әдістемеді келтірілген ортаны пайдаланды.

Метантүзуші бактериялардың мөлшері көмірсуды ашытушы, аммонифицирлеуші және сульфатты қалпына келтіруші жасушалардың мөлшерін есептегенде шартты түрде микроағзалардың жалпы мөлшерінің қалдығын есептейді.

3. Метандық ашудан кейінгі газды талдау

Метанды ашу үрдісінің қызыметтік ағынын анықтау үшін түзілген газдарға әр түрлі реагенттермен сіңіру әдісі арқылы талдау жүргізілді; метанмен сутектің мөлшерін – қоспадағы барлық газдар алдын ала сіңірілгеннен кейінгі қалдықтардың бөлігін жағу әдісімен. Азотты қоспаның басқа да құрамдас бөлшектерін анықтағаннан кейін анықтайды. Талдау кезіндегі анықталу реттілігі: CO₂ және H₂S сіңірілуі, оттегінің сіңірілуі, газды H₂SO₄ 10% ерітіндісімен NH₃ жуу, қоспаның қалған қалдықтарын ауамен араластыру және H₂, CH₄ өртеу [24].

4. Шикізатты натрий гидроксидімен және микротолқынды сәулеленумен өңдеу.

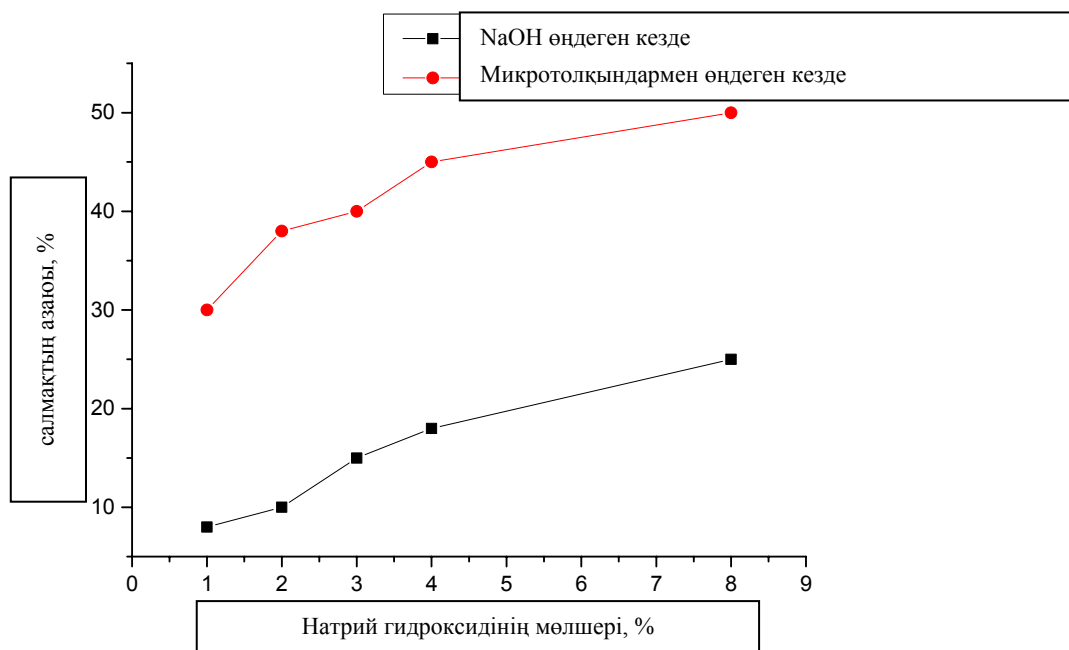
Сабан, қабыршақ және басқа да өсімдік тектес қалдықтар алдын ала натрий гидроксидінің түрлі концентрациясында өңделді, содан соң, микротолқынды пеште 30 минут ішінде 180 °C температурада микротолқындардың әсерімен өңдейді. Өңдеуден кейін шикізатты түссіз болғанша мұқият сумен жуады, рН 7,5, кептіріледі және құрғақ затының, ұшқыш затының, күлдің құрамына талдау жүргізіледі және целлюлозаның, гемицеллюлозаның және кремнийді мөлшерін анықтау үшін химиялық талдау жасалады. Барлық талдаулар бақылаушы материалмен салыстырылады.

5. Түрлі материалдардың морфологиясын зерттеуге арналған электронды микроскопия Микромед 1 электронды микроскопының көмегімен анықталады. (Электронды микроскоп (Микромед 1) көру әдісі.



Сурет 1 – Бинокулярлы микроскоп Микромед 1

Бинокулярлы микроскоп Микромед 1 морфологиялық заттарды жарықтың түсуі бойынша ашық өріс әдісі арқылы зерттеуге арналған. Микроскоп Микромед 1 бейнені нақты уақыт режимінде видеоокуляр арқылы экранға ПК көмегімен шығаруға мүмкіндік береді. Микроскоп Микромед 1 көмегімен эмульсиялардағы капсулаларды объектив-ахромат: 4x/0,1 160/0,17; 10x/0,25 160/0,17 өлшемдері арқылы көріп, суреттерін алдық).



Сурет 2 – Шикізатты алдын ала өндегеннен кейінгі оның салмағының өзгерісі

Нәтижелері және оларды талқылау

Морфологиялық талдау сабанды алдын ала өндеуден өткізгеннен кейін байқалатын құрылымының күрт өзгерісін көрсетті. Салмағының азаюы, сынғыштығы және ағаруы алдындары аталып өткендей, лигноцеллюлозаның тозуына алып келетін алдын ала өндеуден өткеннен кейін байқалды. Электронды микроскопия әдісінің көмегімен алдындары болжамдағандай лигноцеллюлоза құрылымының майда бөлшектерге ыдырауы жүзеге асады. Импульстік

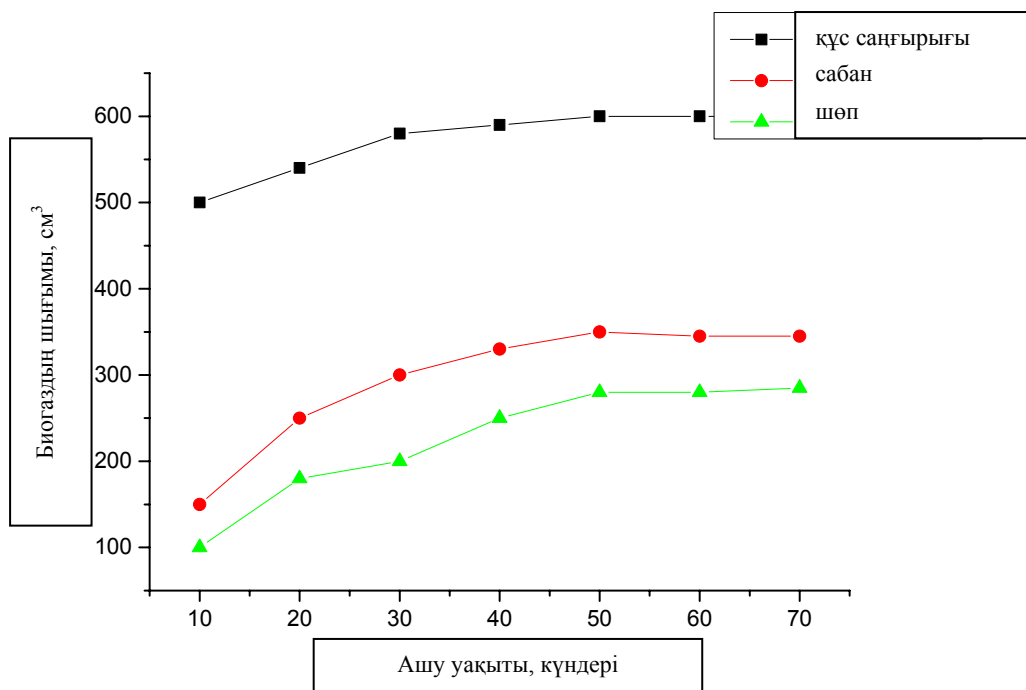
дисперсиядан кейін тезек бөлшектерінің қоректік заттарының метаногенез үрдісіне қатысатын бактериялар үшін қол жетімділігі өсе түседі және ол жылдамдатылады. Атап кететіні, ауыр толқынның әсерінен шикізаттағы бөлшектердің майдалануымен қоса, ондағы микроағзалардың барлығы өледі. Сурет 2 көрсетілгендей, салмақтың азаюы натрий гидроксидінің түрлі концентрациясында 7 ден 50% дейін ауытқиды, ал сілті концентрациясы өседі. Бұл ауыр өнделетін лигноцеллюлозаның құрылымының бұзылатындығын көрсетеді.

Кесте 1 келтірілгендей, бастапқы мөлшеріне қарағанда целлюлозаның мөлшері 24,14% өседі. Бақылаушы сынамалармен салыстырғанда гемицеллюлозаның және лигниннің мөлшері азаяды. Кремнийдің мөлшері де осылайшы 4 есеге күрт төмендейді.

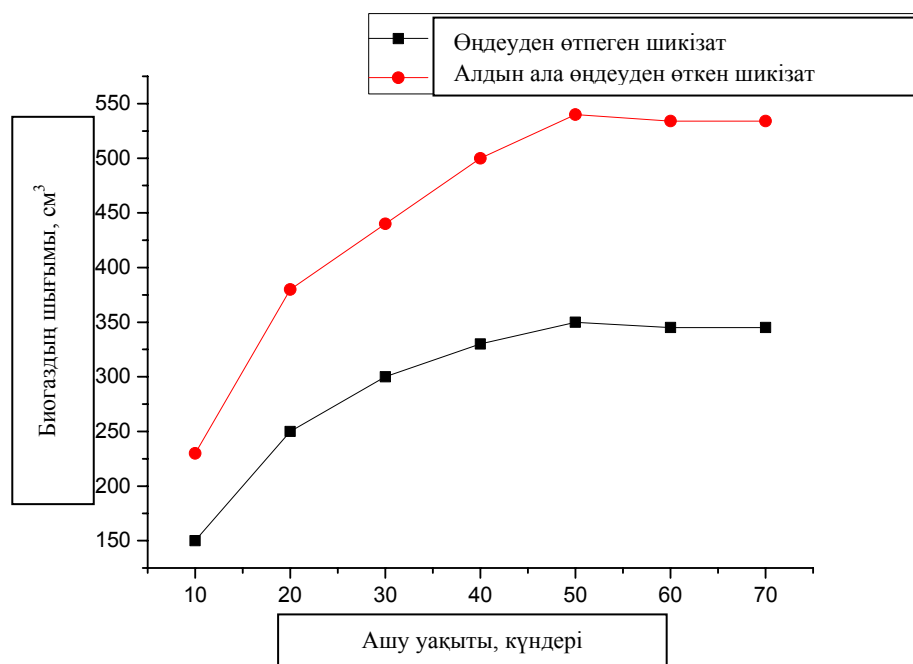
Кесте 1 – Алдын ала өндеуден өткен шикізаттың мәні

Сабанның құрамы, %	Сынама материал	Натрий гидроксидімен және микротолқынмен өндеудің әсері, %				
		1	2	3	4	5
Қатты бөлшектері	95	94,51	94,32	94,22	94,12	93,83
Күлі	10	5,09	4,44	4,26	3,98	3,42
Целлюлоза	42,8	51,44	64	65,48	66,7	66,94
Гемицеллюлоза	20,5	20,32	15,2	13,6	12,1	11,2
Лигнин	5,5	3,75	2,84	2,65	2,6	2,29
Кремний	5,0	3,02	2,45	2,07	1,79	1,32

Салыстырмалы түрде биогаздың шығуын анықтау үшін әр түрлі шикізатты пайдалану арқылы зерттеулер жүргізілді, сонымен қатар, өнделмеген және алдын ала өндеуден өткен лигноцеллюлозасы бар шикізаттар зерттелді.



Сурет 3 – Ашу температурасы 30⁰С кезіндегі ауылшаруашылығы қалдықтарының 1 г құрғақ затынан шығатын биогаз мөлшері



Сурет 4 – Ашу температурасы 30⁰С кезіндегі алдын ала өңдеуден өткен және өңдеуден өтпеген сабанның 1 г құрғақ затынан шығатын биогаздың салыстырмалы мөлшері

Қорытынды

Биогаздың өнімділігінің жоғарылауы, оны 4%-дық натрий гидроксидімен 30 минут бойына микротолқынды пеште өңдеуден өткізгенде, ондағы күрделі заттардың микроағзалар үшін қол жетімді заттарға айналған кезінде байқалады. Осылайша, шикізатты алдын ала өңдеуді сілтілі гидролизбен жүргізу, сонымен қатар, микротолқындармен импульстік өңдеу ашу кезеңін тиімді әдіспен қысқарту және реактор айналымының уақытын үш есеге азайту болып табылады. Яғни, зерттеу нәтижелері көрсеткендей айналым уақыты 24 күннен 7 күнге дейін қысқаруы мүмкін.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Шеина О.А., Сысоев В.А. // Биохимия процесса производства биогаза как альтернативного источника энергии // Вестник ТГУ. – 2009. – Т.14, вып.1. – С. 73-76.
- [2] Renewable Energy & Energy Efficiency Partnership (REEEP) // Fresh Wind from Kazakhstan: New Renewable Energy Law. - 2009.
- [3] Миндубаев А.З., Белостоцкий Д.Е., Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Алимова Ф.К., Миронова Л.Г., Коновалов А.И. // Метаногенез: биохимия, технология, применение //Ученые записки Казанского государственного университета. Естественныенауки. – 2010. – Т.152, кн.2. – С. 178-191.
- [4] Yang S.S., Liu C.M., Liu Y.L. Estimation of methane and nitrous oxide emission from animal production sector in Taiwan during // Chemosphere. – 2003. – V.52, №8. – P. 1381-1388.
- [5] Морозов Н.М. Направления рационального использования энергетических ресурсов в животноводстве // Техника и оборудование для села. – 2004. - №4. – С.3-5.
- [6] Ананишвили Г.Д. // Основы биоэнергетики и биоэнергетического строительства в сельском хозяйстве: автореф. дис. д-ра с.-х. наук. – М., 1959. – 29 с.
- [7] Pauss, H. Naveau, E.J. Nyns, Biogas production, in: D.O. Hall, R.P. Overend (Eds.), Biomass: Regenerable Energy, Wiley-Interscience Publications, New York, 1987, pp. 273-291.
- [8] Jonas J., Petrikova V. Vyuzitiexkrementuhospodarskychzvirat / Statnizemedelskenak- ladatelstvi (In Polish). — Praha, 1988.
- [9] B.L. Maiorella, Ethanol fermentation, in: M. Young (Ed.), Comprehensive Biotechnology, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1985, pp. 861-914.
- [10] D. Fengel, G. Wegener, Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, De Gruyter, Berlin, 1984.
- [11] B.C. Saha, Hemicellulose bioconversion, J. Ind. Microbiol.Biotechnol. 30 (2003)279-291.

- [12] L. Laureano-Perez, F. Teymouri, H. Alizadeh, B.E. Dale, Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 121e124 (2005) 1081-1099.
- [13] P.J. Van Soest, Rice straw, the role silica and treatments to improve quality, *Animal Feed Sci. Technol.* 130 (3e4) (2006) 137-171.
- [14] M.J. Taherzadeh, C. Niklasson, G. Liden, Acetic acid-friend or foe in anaerobic batch conversion of glucose to ethanol by *Saccharomyces cerevisiae*, *Chem. Eng. Sci.* 52 (15) (1997) 2653-2659.
- [15] N. Kosaric, A. Wiczorirek, G.P. Cosentono, R.J. Magee, Ethanol fermentation, in: H.J. Rehm, G. Reed (Eds.), *Biotechnology*, vol. 3, Verlag-Chemie, Weinheim, 1983, pp. 257-385.
- [16] C.G. Liu, C.E. Wyman, Partial flow of compressed hot water through corn stover to enhance hemicellulose sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose, *Bioresour. Technol.* 96 (18) (2005) 1978-1985.
- [17] K. Kaur, U.G. Phutela, Improving paddy straw digestibility and biogas production through chemical-microwave pretreatments, *Agric. Sci. Dig.* 34 (1) (2014) 8-14.
- [18] N. Moseir, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapfel, M. Ladisch, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 96 (6) (2005) 673-686.
- [19] U.G. Phutela, K. Kaur, M. Gangwar, N.K. Khullar, Effect of *Pleurotus florida* on paddy straw digestibility and biogas production, *Int. J. Life Sci.* 6 (1) (2012) 14-19.
- [20] S.G. Pavlostathis, J.M. Gossett, Alkaline treatment of wheat straw for increasing anaerobic biodegradability, *Biotechnol. Bioeng.* 27 (1985) 334-344.
- [21] L.Z. Xin, M. Kumakura, Effect of radiation pretreatment on enzymatic hydrolysis of rice straw with low concentrations of alkali solution, *Bioresour. Technol.* 43 (1993) 13-17.
- [22] D. Liu, J.X. Liu, S.L. Zhu, X.J. Chen, Y.M. Wu, Histological investigation of tissues and cell wall of rice straw influenced by pretreatment with different chemicals and rumen degradation, *J. Animal Feed Sci.* 14 (2005) 373-387.
- [23] V.N. Gunaseelan, Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review, *Biomass Bioenergy* 13 (1-2) (1997) 83-114.
- [24] Градова Н.Б. и др. Лабораторный практикум по общей микробиологии. - М., Наука 2001. - 131 с.

REFERENCES

- [1] Sheina O.A., Sysoev V.A. Biokhimiia protsessa proizvodstva biogaza kak al'ternativnogo istochnika energii. *Vestnik TGU.* 2009. T.14, vyp.1. P. 73-76. (in Russ).
- [2] Renewable Energy & Energy Efficiency Partnership (REEEP). *Fresh Wind from Kazakhstan: New Renewable Energy Law.* 2009. (in Eng).
- [3] Mindubaev A.Z., Belostotskii D.E., Minzanova S.T., Mironov V.F., Alimova F.K., Mironova L.G., Kononov A.I. *Metanogenez: biokhimiia, tekhnologiiia, primeneniye Uchenye zapiski Kazanskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennyenauki.* 2010. V.152, book 2. P. 178-191. (in Russ).
- [4] Yang S.S., Liu C.M., Liu Y.L. Estimation of methane and nitrous oxide emission from animal production sector in Taiwan during. *Chemosphere.* 2003. V.52, №8. P. 1381-1388. (in Eng).
- [5] Morozov N.M. *Napravleniia ratsional'nogo ispol'zovaniia energeticheskikh resursov v zhivotnovodstve. Tekhnika i oborudovanie dlia sela.* 2004. №4. P.3-5. (in Russ).
- [6] Ananiashvili G.D. *Osnovy bioenergetiki i bioenergeticheskogo stroitel'stva v sel'skom khoziaistve: avtoref. dis. d-ra s.-kh. nauk. M., 1959. 29 p.* (in Russ).
- [7] Pauss, H. Naveau, E.J. Nyns, Biogas production, in: D.O. Hall, R.P. Overend (Eds.), *Biomass: Regenerable Energy*, Wiley-Interscience Publications, New York, 1987, pp. 273-291. (in Eng).
- [8] Jonas J., Petrikova V. *Vyuzitiexkrementuhospodarskychzvirat. Statnizemedelskenak- ladatelstvi* (In Polish). Praha, 1988. (in Polish).
- [9] B.L. Maiorella, Ethanol fermentation, in: M. Young (Ed.), *Comprehensive Biotechnology*, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1985, pp. 861-914. (in Eng).
- [10] D. Fengel, G. Wegener, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, De Gruyter, Berlin, 1984. (in Eng).
- [11] B.C. Saha, Hemicellulose bioconversion, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30 (2003) 279-291. (in Eng).
- [12] L. Laureano-Perez, F. Teymouri, H. Alizadeh, B.E. Dale, Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 121e124 (2005) 1081-1099. (in Eng).
- [13] P.J. Van Soest, Rice straw, the role silica and treatments to improve quality, *Animal Feed Sci. Technol.* 130 (3-4) (2006) 137-171. (in Eng).
- [14] M.J. Taherzadeh, C. Niklasson, G. Liden, Acetic acid-friend or foe in anaerobic batch conversion of glucose to ethanol by *Saccharomyces cerevisiae*, *Chem. Eng. Sci.* 52 (15) (1997) 2653-2659. (in Eng).

- [15] N. Kosaric, A. Wiczorirek, G.P. Cosentono, R.J. Magee, Ethanol fermentation, in: H.J. Rehm, G. Reed (Eds.), *Biotechnology*, vol. 3, Verlag-Chemie, Weinheim, 1983, pp. 257-385. (in Eng).
- [16] C.G. Liu, C.E. Wyman, Partial flow of compressed hot water through corn stover to enhance hemicellulose sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose, *Bioresour. Technol.* 96 (18) (2005) 1978-1985. (in Eng).
- [17] K. Kaur, U.G. Phutela, Improving paddy straw digestibility and biogas production through chemical-microwave pretreatments, *Agric. Sci. Dig.* 34 (1) (2014) 8-14. (in Eng).
- [18] N. Moseir, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 96 (6) (2005) 673-686. (in Eng).
- [19] U.G. Phutela, K. Kaur, M. Gangwar, N.K. Khullar, Effect of *Pleurotus florida* on paddy straw digestibility and biogas production, *Int. J. Life Sci.* 6 (1) (2012) 14-19. (in Eng).
- [20] S.G. Pavlostathis, J.M. Gossett, Alkaline treatment of wheat straw for increasing anaerobic biodegradability, *Biotechnol. Bioeng.* 27 (1985) 334-344. (in Eng).
- [21] L.Z. Xin, M. Kumakura, Effect of radiation pretreatment on enzymatic hydrolysis of rice straw with low concentrations of alkali solution, *Bioresour. Technol.* 43 (1993) 13-17. (in Eng).
- [22] D. Liu, J.X. Liu, S.L. Zhu, X.J. Chen, Y.M. Wu, Histological investigation of tissues and cell wall of rice straw influenced by pretreatment with different chemicals and rumen degradation, *J. Animal Feed Sci.* 14 (2005) 373-387. (in Eng).
- [23] V.N. Gunaseelan, Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review, *Biomass Bioenergy* 13 (1-2) (1997) 83-114. (in Eng).
- [24] Gradova N.B. i dr. *Laboratornyi praktikum po obshchei mikrobiologii.* M., Nauka 2001. - 131 p. (in Russ).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА БИОГАЗА

¹Ж.Н. Кайпова, ¹М.И. Сатаев, ²С.Н. Редюк, ³А.В. Гарабаджиу, ¹Б.Ж. Муталиева

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, Тауке хан 5, Шымкент, Казахстан

²Университет Южно-Методистский, штат Даллас, США

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт, г. Санкт-Петербург Российская Федерация

Увеличивающееся загрязнение окружающей среды, нарушение теплового баланса атмосферы постепенно приводят к глобальным изменениям климата. Дефицит энергии и ограниченность топливных ресурсов с всё нарастающей остротой показывают неизбежность широкого использования нетрадиционных и возобновляемых видов энергии.

Целью настоящего исследования было повышение усвояемости целлюлозо- и лигносодержащих отходов, таких как солома различных растений (пшеничная, рисовая, ячменная и др.), и увеличение выхода биогаза, с помощью предварительной обработки гидроксидом натрия (NaOH) и микроволновыми облучениями. Лигноцеллюлозосодержащие отходы предварительно обрабатывали с помощью NaOH путем вымачивания в течение суток при различных концентрациях NaOH (1, 2, 3, 4, 6, 8%) и дополняя микроволновым облучением (30 мин, 720 Вт, 180 °C). Было установлено, что наилучшая предварительная обработка происходит в 4% ном растворе NaOH и 30 минутном микроволновом облучении, в результате которого происходит 70,0% -ное снижение содержания лигнина и 89% снижение содержания диоксида кремния. Это увеличило усвояемость за счет сокращения содержания лигнина и кремнезема, что привело к увеличению производства биогаза до 60%. Электронная микроскопия предварительно обработанной соломы выявило разрушение лигноцеллюлозной структуры в результате разрывания различных слоев клеточной стенки соломы и другого растительного сырья.

Ключевые слова: биомасса, микроскопия, солома, диоксид кремния, лигнин.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 102 – 108

UDC 541.13

**INVESTIGATION OF COAGULATION ABILITIES OF IRON,
ALUMINUM AND MIXED IRON-ALUMINUM COAGULANTS
SYNTHESIZED BY POLARIZATION WITH ALTERNATING CURRENT**

A.E.Konurbaev, A.B.Baeshov, A.E.Tashenov., G.A. Mintaeva

JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after DV Sokolsky ", Almaty, Kazakhstan
Tashenov1987@mail.ru

Key words: coagulant, coagulation, iron, aluminum, iron sulfate (II) chloride.

Abstract. In this article it was investigated coagulation abilities of iron, aluminum and mixed iron-aluminum coagulants which were synthesized by polarization with frequency of 50 Hz industrial alternate current. As contaminated water it was used model solution in the laboratory. When add mixed iron-aluminum coagulant to water, the sedimentation rate of dispersed particles in water due to time was identified. The time of fine dispersed sediment in our case was carried out 15 minutes. As well as, the influence of coagulant concentration for increases the transparency of contained water was studied. The effect of different ratio of iron-aluminum coagulant were searched, the high transparency of obtained water were shown at 3:7 and 5:5 ratio of iron and aluminum salt. According to the results it was identified the efficient use of mixed iron-aluminum coagulants in the field of water treatment plants which synthesized by polarized alternating current.

ӨЖ 541.13

**АЙНЫМАЛЫ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ
СИНТЕЗДЕЛГЕН ТЕМІР, АЛЮМИНИЙ ЖӘНЕ
ТЕМІР-АЛЮМИНИЙ АРАЛАС КОАГУЛЯНТТАРЫНЫҢ
КОАГУЛЯЦИЯЛЫҚ ҚАБІЛЕТІН ЗЕРТТЕУ**

А.Е. Қоңырбаев, Ә.Б. Баешов, А.Е. Ташенов., Г.А. Минтаева

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

Түйін сөздер: коагулянт, коагуляция, темір, алюминий, темір (II) сульфаты.

Аннотация. Бұл ғылыми мақалада жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы синтезделген темір, алюминий, және аралас темір-алюминий коагулянттарының коагуляциялық қабілеті зерттелінді. Ластанған су сынамасы ретінде зертхана жағдайында модельді ерітінді дайындалды. Темір-алюминий аралас коагулянтты суға қосылған кезде ластанған судағы дисперсті бөлшектердің уақытқа байланысты тұну жылдамдығы анықталды. Майда дисперсті тұнбаның тұну уақыты біздің жағдайымызда 15 минутта жүзеге асатындығы белгілі болды. Сонымен қатар ластанған судың мөлдірлігінің артуына коагулянт концентрациясының әсері зерттелінді, нәтижесінде коагулянт концентрациясының артуымен ластанған судың мөлдірлігі біршама жоғарылайтындығы дәлелденді. Темір-алюминий аралас коагулянттарының әр түрлі қатынастарының әсерлері қарастырылды, темір-алюминий тұздарының 3:7 мен 5:5 қатынастары аралығында алынғанда судың мөлдірлігі жоғары мәнге ие болатындығы байқалды. Зерттеу нәтижелерін саралай отырып айнымалы токпен поляризациялау арқылы синтезделген темір-алюминий аралас коагулянттарын су тазалау станцияларында қолданудың тиімді екендігі анықталды.

Бүгінгі күні Қазақстан Республикасындағы су бассейндерінің ластануы және тұщы су мәселесі, соның ішінде ауыз су сапасының талапқа сай келмеуі басты және өткір экологиялық мәселелердің бірі болып отыр.

Су қоры, шектеулі ішкі континенттік мемлекет болып табылатын біздің республикамыздың аймақтарын сумен қамтамасыз ету мәселесі, ұлт қауіпсіздігінің негізгі компоненттерінің бірі болып саналады. Көлемі 90 км³ қамтитын еліміздің жалпы ашық су айдындары қорының, тек жартысы ғана Қазақстан аумағындағы, ал қалғандары шекаралас жатқан мемлекеттердегі су қорының есебінен толықтырылады. Ғалымдардың болжауынша, сол шекаралас жатқан мемлекеттердің шаруашылығының ары қарай дамуына байланысты, болашақта Қазақстанның су айдындарына құятын шекара аралық ағын сулар қорының көлемі 2 есеге дейін азаюы мүмкін. Нәтижесінде Қазақстандағы таза су қорының тапшылық мәселесі, одан ары өршуі мүмкін. Осы мәселеге байланысты, республикамыздың су қорларын ұтымды пайдалану мен суды тазартудың тиімді әдіс-тәсілдерін жасаудың және оны дамытудың қажеттілігі туындап отыр. Су қорының тапшылық мәселесін шешудің негізгі эффективті жолдарының бірі – табиғи суды және өндіріс орындарынан шыққан ағызынды суларды мүмкіндігінше толық пайдалану және зарарсыздандырып қайта қолдану болып табылады. Халықтың суды ұқыпты пайдаланбауының себебінен, әр түрлі өндіріс ошақтарынан шыққан ластанған суларды қоршаған ортаға бей берекет ағызуының кесірінен, Қазақстанның табиғи және ағызынды суларының басым көпшілігі ауыр металл иондарымен, пестицидтермен, минералды тыңайтқыштармен, кейде радионуклидтермен ластанып келеді. Осы сулардың, аталған зиянды заттармен ластануына байланысты, оларды шаруашылық-тұрмыстық мақсатта қайта қолдануға болмайды. Сондықтан табиғи және ағын суларды, жоғарыда аталған ластағыш заттардан тазартудың экономикалық және технологиялық тиімді әдіс-тәсілдерін жасау бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі болып отыр [1-3].

Қазіргі кезде ағызынды суды тазалаудың әр түрлі әдістері әдебиеттерден белгілі. Тазарту әдістері – физикалық, химиялық, биологиялық және электрохимиялық әдістер болып бөлінеді. Ал қолданылған суларды зиянды ластағыш заттардан – физикалық, химиялық және биологиялық тазарту процестері 90-шы жылдардан бері кеңінен қолданылуда. Физикалық тазарту процестеріне гравитация арқылы бөліп алу, фаза өзгерту жүйелері және әр түрлі сүзу әдістері жатады [4].

Химиялық әдістер кезінде – суды нейтралдау, тұнбаға түсіру және химиялық реагенттер арқылы ластағыш заттарды бөліп алады немесе оларды зиянсыз заттарға айналдырады. Химиялық әдістердің ішінде коагуляциялық әдіс жиі қолданыс тауып келеді. Соның ішінде темір, алюминий сульфаттары мен хлоридтерін және темір-алюминий аралас коагулянттарын қолданудың маңызы зор. [5-8].

Су тазалау кезінде коагулянт ретінде алюминий (III) және темір (III) тұздары кеңінен қолданылатыны белгілі. Темір сульфаты – темір құрылымына негізделген өте тиімді біріншілік коагулянт. Жарамсыз ағынды құбыр суларын тазалауда және таза ауыз су дайындағанда аса тиімді коагулянттар, сол себепті кеңінен қолданылып келеді.

Біздің кейінгі кезде жүргізген зерттеулеріміз, құрамында теріс зарядталған бөлшектер болатын ластанған суларды тазартуда қолданылатын темір және алюминий коагулянттарын электрохимиялық әдіспен алған тиімді екендігін көрсетіп отыр.

Осыған дейінгі ғылыми еңбектерімізде – темір, алюминий, титан т.б. бірнеше металдарды, әр түрлі сулы ерітінділерде өндірістік айнаымалы және стационарлы емес токтармен электрохимиялық еріту арқылы, олардың тұздарын алу, әдіс-тәсілдері жан-жақты зерттелініп көптеген құнды мәліметтер алынған [9- 18].

Осы ұсынып отырған ғылыми жұмысымызда алюминий электродын тұз қышқыл ерітіндісінде темір электродының күкірт қышқылды ортада жиілігі 50 Гц өндірістік айнаымалы токпен поляризациялау арқылы ерітіп алынған алюминий хлориді мен темір сульфаты тұздарының, ластанған ағызынды суларды тазартудағы коагуляциялық қабілеттері зерттелінді және олардың аралас тұздары коагулянттарының коагуляциялық қабілеттеріне талдау жүргізілді.

Зерттеуге алынған ластанған табиғи өзен суы сынамаcы ретінде модельді ерітіндісі дайындалып, оларға құрамына темір, алюминий және темір-алюминий аралас коагулянттарын қосу арқылы, олардың коагуляциялық қабілеті зерттелінді. Судың мөлдірлігін өлшеу арқылы анықталды. Судың мөлдірлік шамасы, белгілі әдістеме бойынша [19] сұйықтық бағанасының сантиметрмен өлшенген биіктігімен анықталады (1-сурет). Коагулянттың коагуляциялық қабілетін

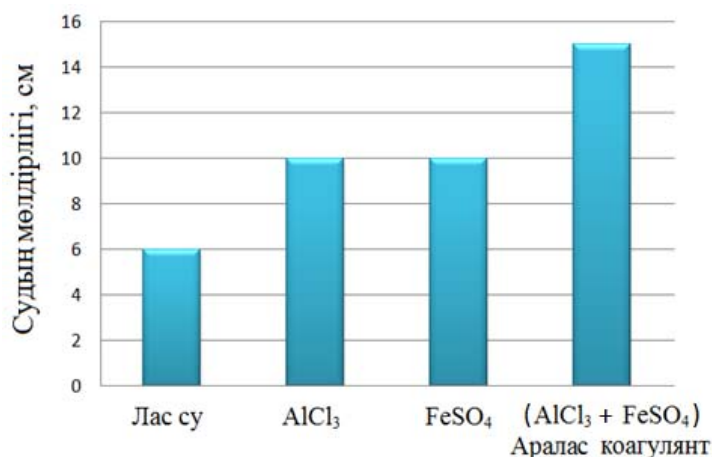
анықтау үшін, биіктігі бойынша сантиметрлер көрсетілген цилиндрге суды құяды, оның түбіне Снеллен шрифты бар баспа қағаз қояды. Содан кейін ыдыстағы суды төменгі тубус арқылы, цилиндр түбіндегі шрифт анық көрінге дейін біртіндеп ағызып отырады. Сол сәтте бағана биіктігі бойынша, оның мөлдірлігін сантиметр түрінде сипатталады. Әдебиеттегі мәліметтер бойынша ауыз су ретінде пайдаланылатын судың мөлдірлігі 30 см-ден кем болмауы тиіс, яғни 30 см-ден жоғары мөлдірлігі бар су сапалы деп саналады. Егер табиғи өзен сулары 10 нан 30 см аралығында мөлдірлікте болса онда оларды – тұрмыста қолдануға рұқсат етіледі. Табиғи сулардың мөлдірлігі азайған сайын, олардың ластану дәрежесі жоғары деген тұжырым жасалады. Судың мөлдірлігін: мөлдір, әлсіз мөлдір, сәл лайлы және күшті лайлы – деген түсініктемелермен немесе терминдермен сипатталады [20].



1-сурет-Судың мөлдірлігін анықтауға арналған Снеллен цилиндірі.

Зерттеулерімізде қолданылған модельді су – алдымен 250 мл краннан алынған суға 1,5 гр топырақ салынып мұқият араластырылып одан соң тұндырылды. Судан тұнбаны жеке бөліп алып, қалған су модельді су ретінде қолданылды. Алғашқыда оның өз мөлдірлігі, одан соң коагулянттар қосылғаннан кейін белгілі бір уақыттан соң тұндырылған судың мөлдірлігі анықталып отырды.

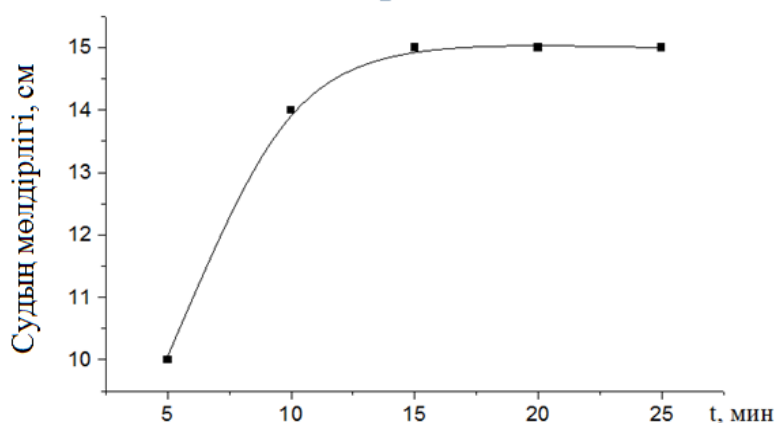
Ластанған судан 4 стаканға 250 мл-ден сынама алынып 15 минут тұндырып, оның мөлдірлігі анықталды. Бұдан кейінгі зерттеулерде $AlCl_3$, $FeSO_4$, және бұл заттардың аралас қоспаларының (2% судағы ерітінділері (кристаллогидратқа есептегенде) алынды.) әр сынамаға 100:1 (мл) қатынаста қосып, араластырып, одан соң 15 минутқа тұндырып қойылды. Тұнған суды Снеллен цилиндріне құйып, судың мөлдірлігі анықталды. Зерттеулер нәтижесі бойынша коагулянттардың коагуляциялық қабілеттілігі 2-суретте келтірілген. Әдетте лас судағы жүзіп жүрген майда дисперсті коллоидты бөлшектер, аттас электр зарядына ие болғандықтан, өзара тебіледі де, осының нәтижесінде олар бір-бірімен бірігіп, ірілене алмай, тұнбаға түсе алмайды. Біздің жағдайымызда суға қосылған темір (III) және алюминий (III) тұздары суда ерігенде гидролизге ұшырап, нәтижесінде темір (III) және алюминий (III) иондары судағы гидроксид-иондарымен әрекеттесіп, темір және алюминий гидроксидтері ($Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$) түзіледі. Темір (III) және алюминий (III) иондары радиусы кіші, заряды үлкен болғандықтан, олардың комплекске түсу бейімділігі, басқа металдармен салыстырғанда біршама жоғары болады, сондықтан ол H_2O және OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- сияқты иондармен комплекс түзе алады. Яғни, бұл жағдайдағы олардың зарядттары коллоидты бөлшектерге қарсы зарядталған. Ал коагулянттарды суға қосқан кезде, жекелеген коллоидты бөлшектердің электролиттік потенциалдары біртіндеп төмендей бастайды. Молекулалық тартылыс күштерінің әсерінен бұл бөлшектер бір-бірімен жабысып, іріленіп, тұнбаға түсе бастайды. Нәтижесінде судың мөлдірлігі артады.



2-сурет- Алюминий хлориді, темір сульфаты және Al-Fe аралас коагулянттардың коагуляциялық қабілеті. (250 мл ластанған суға 2,5 мл 2% коагулянттар қосылған).

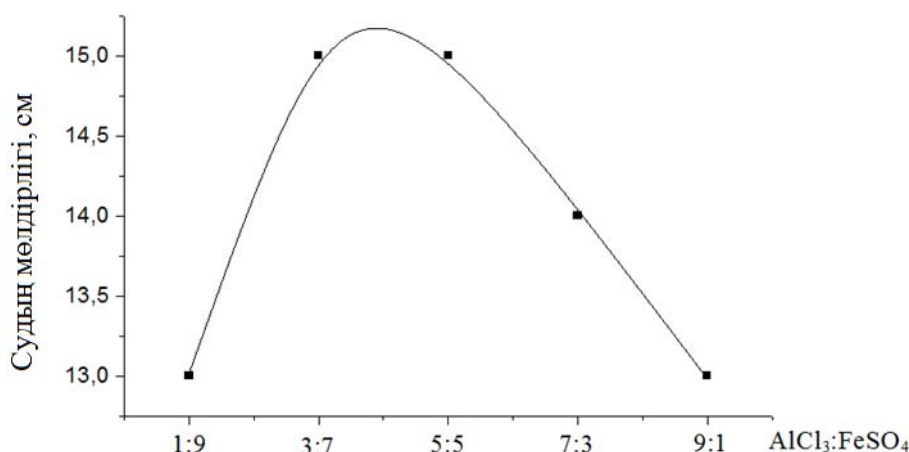
Біздің зерттеулеріміз ластанған судың мөлдірлігінің өзгеруіне коагулянттар қосылғаннан кейінгі уақыттың әсері және коагулянттар концентрациясының және алюминий-темір коагулянттарының арақатынасының өзгеруінің әсерлері зерттелді.

Лас судағы жүзгін дисперсті бөлшектердің коагуляцияға ұшырауы яғни толық тұнбаға түсуі 15 минутта іске асып және одан кейін тұрақтанатыны анықталды. (3-сурет) Әдетте коагуляция процесі неғұрлым тез жүрсе, соғұрлым тиімді деп саналады. Су тазалау станцияларында коагулянттың тұнбаға түсу процесін жылдам іске асуы, өте маңызды деп есептелінеді. Себебі үлкен көлемде және үлкен жылдамдықпен ағып өткен су, тез коагуляцияланып, келесі тазалау процесінің жүруіне мүмкіншілік жасау керек.



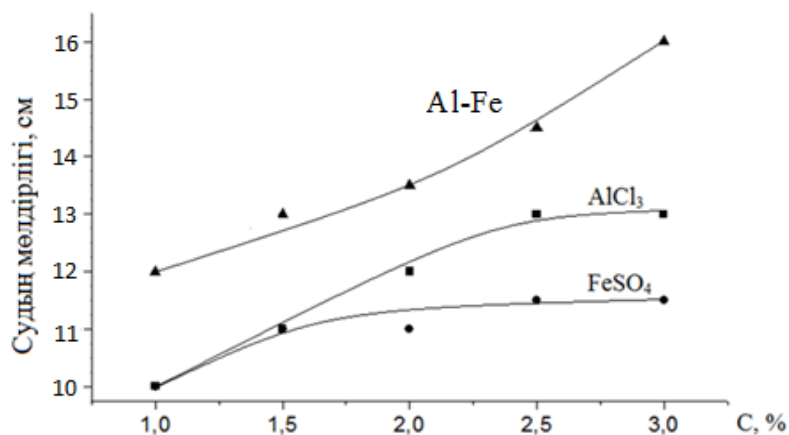
3-сурет – Темір-алюминий аралас коагулянттың уақытқа байланысты коагуляциялық қабілетінің өзгерісі

Лас суға темір және алюминий тұздарын әр түрлі қатынаста араластыра отырып қосылған кездегі, коагуляциялық қабілеті анықталды. Бұл жағдайда 4-суретте көрсетілгендей ластанған судың мөлдірлігі – темір, алюминий тұздарының 3:7 мен 5:5 қатынастары аралығында алынғанда жоғары мәнге ие болатындығы көрсетілді.



4-сурет – Алюминий және темір тұздарының әр түрлі қатынастағы алынған кезіндегі коагулянттың коагуляциялық қабілеті

Темір тұзы мен алюминий тұзын жекелей әр түрлі мөлшерде алынған кездегі, сондай-ақ темір сульфаты мен алюминий хлоридінің 1:1 қатынаста (кристаллогидратқа есептегенде) қосылып сол тең мөлшерде қосылған тұздан түрлі концентрацияларда алынып лас судағы майда дисперсті бөлшектерді тұндыруы яғни коагуляциялық әсері зерттелінді. Нәтижесінде графикте көрсетілгендей темір-алюминий аралас коагулянттының концентрацияның артуымен алюминий мен темір тұздарын жекелей қолданылған жағдаймен теңестіріп қарағанда салыстырмалы түрде жоғары мөндерге ие болатыны анықталды (5-сурет). Бұл жағдай темір-алюминий аралас коагулянттарын су тазалауда қолданудың экономикалық тұрғыдан қарағанда 1,5 есеге жуық тиімді болатындығын аңғару қиын емес.



5-сурет – $AlCl_3$, $FeSO_4$, тұздары және Al-Fe (50:50) аралас коагулянттардың концентрацияларының коагуляция процесіне әсері

Қорытындылай келе, жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері, темір және алюминий электродтарын өндірістік айналымы тоқпен поляризациялап еріту арқылы алынған темір, алюминий және темір-алюминий аралас коагулянттарын, ауыз су ретінде қолданылатын ластанған өзен суларын тазартуда қолдануға болатындығы көрсетілді. Сондай-ақ темір-алюминий тұздарының аралас коагулянттарын су тазарту станцияларында қолданудың эффективті екендігі анықталды.

Бұл ғылыми жұмысымыз қолданбалы ғылыми зерттеулер бағыты бойынша Қазақстан Республикасының білім және ғылым министрлігі жариялаған шикізат пен өнімді қайта өңдеу саласындағы ғылыми зерттеулерге бөлінген грант негізіндегі «Стационарлы емес тоқтарды

қолданып комбинерленген темір, алюминий құрамды аралас коагулянттарды синтездеудің электрохимиялық технологиясын жасау» жобасы бойынша жүргізілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Баешов А.Б., Экология және су проблемалары.- *Дәнекер*. 2003. - 270 б.
- [2] Запольский А.К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. *Л.: Химия*, 1987, 79. с.
- [3] Сарыбаева Б.О. «Табиғи және ағызынды суды тазарту процесін коагуляция және флокуляция арқылы жетілдіру». Магистрі академиялық дәрежесін алуға дайындалған диссертациясының авторефераты. Қызылорда қ. 2012. 18 б.
- [4] Баешов А.Б., Баешова А.Қ., Сарбаева Г.Т. и др. Инновационный патент РК № 20681 от 26.06.2007. Способ получения хлорида железа (II). Опул. в бюлл № 1, 2009.
- [5] Потанина В.А. Эффективность применения алюможелезного коагулянта для очистки сточных вод. - *М.*: 2005. - С. 36-39.
- [6] Кульский Л.А. Указания по применению смешанного алюможелезного коагулянта для обесцвечивания и осветления воды.- Изд-во *Акад. Архитектуры УССР*, 1985. - 16 с.
- [7] Сороченко В.Ф. Комплексная химическая обработка воды с использованием алюмосодержащих отходов. - *М.: ЦНИИТЭнефтехим*, 1984. - 66 с.
- [8] Шутько А.П. Очистка воды основными хлоридами алюминия. - *АЛ I. Киев: Техника*. 1984. - 136 с.
- [9] Баешов А.Б., Сарбаева Қ.Т., Баешов А.К., Сарбаева Г.Т., Способ получения хлорида алюминия (III) Инновационный патент РК № 27623 от 12.02.2013. Опул. № 11, 2013.
- [10] Баешов А.Б., Баешова А.К., Әбіжанова Д.Ә., Қоңырбаев А.Е., и др. Способ получения сульфата железа, Инновационный патент РК № 26380 от 13.01.2012. Бюлл. № 11, 2012.
- [11] Баешов Ә.Б., Әбіжанова Д.Ә., Қоңырбаев А.Е., Баешова А.К., М.Ж.Жұрынов. Айнымалы токпен поляризацияланған темір электродының сульфатты ерітінділерде еру заңдылықтары // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2012, №4. 8-12 б.
- [12] Баешов А.Б., Изтлеуов Г., Баешова А.К. Электрохимический способ получения гидроксида титана, известия науки Казахстана, 2005, №1 С. 51-54.
- [13] Баешов А. А. Сапиева М.М. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының фторид иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2013, №3. С. 29-32.
- [14] Сарбаева М. Т. Баешов А. Б. Сарбаева Қ. Т. Үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2013, №4. С. 19-22.
- [15] Сарбаева М. Т. Баешов А. Б. Сарбаева Г. Т. Үш фазалы өндірістік айнымалы поляризацияланған алюминий электродының наноразмерлі $Al(OH)_3$ түзе еруі // Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғарғы білім мен ғылымның қазіргі мәселелері. «Халықаралық симпозиум материалдары», Алматы. 2013. 134-б.
- [16] Баешов А. Б. Сарбаева М. Т. Сарбаева Г. Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в Центральном Казахстане». Караганда. 2013. С. 176
- [17] Баешов А. Битұрсын С. Электрохимические поведения цинка в щелочной среде // Материалы международный научно - практической конференции « Комплексная переработка минерального сырья» Караганда. 2008, С.431-433.
- [18] Баешов А. Б. Баешова А. К. Электрохимические способы получение неорганических веществ, Lambert, Academic Publishing, Германия, 2012, - 7с
- [19] Петин А.Н., Лебедева М.Г., Крымская О.В., Анализ и оценка качества поверхностных вод. - Белгород. 2006. - 105 б.
- [20] Баешова А.Қ. "Өндірістік экология негіздері" (зертханалық жұмыстардың жинағы): оқу-әдістемелік құрал – Алматы, Қазақ ұлттық университеті, 2013. – 80б.

REFERENCES

- [1] Baeshov A.B, Ecology and water problems. *Daneker*, 2003, 270 p (In Russ.).
- [2] Zapol'skij A.K., Baran A. A. Coagulants and flocculants in water treatment processes. *L.: Himija*, 1987, 79 p. (In Russ.).
- [3] Sarybaeva B.O. « natural and waste water by coagulation and flocculation process improvement. "Abstract of the thesis for the degree of Master. Kyzylorda . 2012. 18 p.
- [4] Baeshov A.B., Baeshova A.Қ., Sarbaeva G.T.i dr. Innovative patent of RK № 20681 from 26.06.2007. The method for producing iron chloride (II). Opubl.vbyull № 1, 2009..
- [5] Potanina V.A. The effectiveness of alumino iron coagulant for wastewater treatment,, *М.*: 2005. P. 36-39.
- [6] Kul'skij L.A. Instructions for use of mixed alumino iron coagulant for discoloration and water clarification, *Izd-vo Akad. Arhitektury USSR*, 1985.16 p.(In Russ.).
- [7] Sorochenko V.F. Integrated chemical water treatment with the use of aluminum-containing waste *М.:* *CNIITJeneftehim*, 1984. - 66 p. (In Russ.).
- [8] Shut'ko A.P. Water purification basic aluminum chloride AL I. *Kiev: Tehnika*, 1984, 136 p. (In Russ.).
- [9] Baeshov A.B., Sarbaeva Қ.Т., Baeshov A.К., Sarbaeva G.Т., A method of producing aluminum chloride (III) Innovation Patent RK № 27623 ot 12.02.2013. Opubl. № 11, 2013.
- [10] Baeshov A.B., Baeshova A.К., Әbizhanova D.Ә., Қоңырбаев А.Е., i.dr A process for preparing ferric sulfate, Innovation patent RK № 26380 ot 13.01.2012. Bjull. № 11, 2012.

- [11] Baeshov Ә.В., Әbizhanova Д.Ә., Қоңғурбаев А.Е., Baeshova А.К., М.Ж.Жұғырнов. RK NAN Habarlary. 2012 №4 8-12 p.
- [12] Baeshov A.B., Iztleuov G., Baeshova A.K. An electrochemical process for the preparation of titanium hydroxide, the news of Kazakhstan science, 2005, №1 P. 51-54.
- [13] Baeshov A. A. Sapieva M.M. The dissolution of the titanium electrode in hydrochloric acid with fluorine ions in industrial polarized alternating current // *RK NAN Habarlary*, 2013, №3, 29-32. (In Russ.).
- [14] Sarbaeva M. T. Baeshov A. B. Sarbaeva Қ. Т., *RK NAN Habarlary*, 2013, №4, 19-22.
- [15] Sarbaeva M. T. Baeshov A. B. Sarbaeva G. T. Higher education in the field of chemistry and chemical engineering and scientific problems, «International Symposium on Materials», Almaty, 2013, 134 - p.
- [16] Baeshov A. B. Sarbaeva M. T. Sarbaeva G. T. The dissolution of the aluminum electrode polarization at an industrial three-phase alternating tokam. Materialy international scientific-practical conference "Science and education in Central Kazakhstan". Karaganda. 2013, S. 176 (In Russ.).
- [17] Baeshov A. Bityrsyn S. Electrochemical behavior of zinc in an alkaline environment // Proceedings of the international scientific - practical conference «Integrated prerabotka minerals» Karaganda, 2008 P.431-433. (In Russ.).
- [18] Baeshov A. B. Baeshova A. K. Electrochemical methods of preparation of inorganic substances, Lambert, Academic Publishing, *Germanija*, 2012, - 7 p (in Eng.).
- [19] Petin A.N., Lebedeva M.G., Krymskaja O.V., Analysis and evaluation of the quality of surface water. Belgorod. **2006**, 105 p. (In Russ.).
- [20] Baeshova A.K. "Industrial Ecology" (a collection of laboratory work): tutorials– Almaty, Kazahskij nacional'nyj universitet, **2013**. – 80 p. (In Russ.).

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИОННЫХ СПОСОБНОСТЕЙ ЖЕЛЕЗО-,
АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ И СМЕШАННЫХ ЖЕЛЕЗО-АЛЮМИНИЕВЫХ КОАГУЛЯНТОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ**

А.Е. Коңурбаев, Ә.Б. Баешов, А.Е. Ташенов, Г.А. Минтаева

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

Ключевые слова: коагулянт, коагуляция, железо, алюминий, сульфат железа (II),

Аннотация. В статье приводятся результаты исследований коагуляционных способностей железо - алюминийсодержащих и смешанных железо-алюминиевых коагулянтов, синтезированных при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. В качестве пробы загрязненной воды использован модельный раствор, приготовленный в лабораторных условиях. Определена скорость оседания дисперсных частиц в загрязненной воде при добавлении в нее смешанных железо-алюминиевых коагулянтов в зависимости от продолжительности времени. Установлено, что продолжительность времени для оседания мелкодисперсных частиц в нашем случае составляет 15 минут. В результате исследования влияния концентрации коагулянта в растворе на прозрачность воды установлено, что с повышением концентрации наблюдается увеличение прозрачности загрязненной воды. Показано, что при исследовании смешанных железо-алюминиевых коагулянтов в соотношении 3:7 и 5:5 прозрачность воды имеет высокое значение. Результаты исследований показали эффективность использования смешанных железо-алюминиевых коагулянтов, синтезированных переменным током для применения в водоочистительных сооружениях.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 109 – 113

**DISSOLUTION OF BISMUTH IN WATER SOLUTIONS OF NITRIC ACID AT
POLARIZATION BY ASYMMETRICAL CURRENT****B.S. Abzhalov¹, A.B. Baeshov², S.A. Jumadullayeva¹, M.O. Altinbekova¹,
R.T. Abdivaliev¹, U.A. Abduvaliyeva²**¹Khoja Ahmet Yassawi Kazakh-Turkish international university, Turkistan, Kazakhstan;²Institute of fuel, catalysis and electrochemistry named after D.V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan
e-mail: bagdat.abzhalov@ayu.edu.kz**Keywords:** bismuth, alternating current, polarization, electrolysis**Abstract:** The purpose of work was research of electrochemical behavior of bismuth in water solutions of nitric acid at polarization by asymmetric alternating current. Researches were conducted by means of specially made equipments allowing to regulate correlation of amplitudes anodic and cathode semiperiods of alternating current. In the work electrochemical dissolution of bismuth in water solution of nitric acid at polarization is studied by asymmetric alternating current.Influence of anodic and cathode constituents is considered on electrodisolution of metal. It is shown that the anodic and cathode semiperiods of alternating current render considerable influences on an exit on the current of dissolution of the bismuth electrode. It is installed that, bismuth electrode opens forming ions Bi (III). It is certain that, at correlation of amplitudes anodic and cathode semiperiods (i_k/i_{an}) equal 0,2, an exit on the current of dissolution of Bi arrives at a maximal value and is 53,7 %, and at correlation of i_k/i_{an} equal 1 - 1,6%.

ӘОЖ 541.13

**АЗОТ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ
СИММЕТРИЯЛЫ ЕМЕС
ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ВИСМУТТЫҢ ЕРУІ****Б.С. Абжалов¹, А.Б. Баешов², С.А. Джумадуллаева¹,
М.О. Алтынбекова¹, Р.Т. Абдивалиев¹, У.А. Абдувалиева²**¹Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,²«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан.**Түйін сөздер:** висмут, симметриялы емес айнымалы тоқ, поляризация, электролиз.**Аннотация.** Жұмыстың мақсаты азот қышқылының сулы ерітінділерінде симметриялы емес айнымалы тоқпен поляризацияланған висмуттың электрохимиялық қасиеттерін зерттеу. Зерттеулер айнымалы тоқтың анодтық және катодтық жартылай периодтарындағы амплитудаларының арақатысын өзгертіп отыруға мүмкіндік беретін арнайы жасалған құрылғы көмегімен жүргізілді. Жұмыста азот қышқылының сулы ерітіндісінде симметриялы емес айнымалы тоқпен поляризациялау кезіндегі висмуттың электрохимиялық еруі зерттелген. Висмут электродының еруінің тоқ бойынша шығымына айнымалы тоқтың анодтық және катодтық жартылай периодтарының елеулі әсер ететіндігі көрсетілген. Висмут электродының Bi (III) иондарын түзе ерітіндігі анықталған. Катод пен анод жартылай периодтарының амплитудаларының ара қатынасы (i_k/i_a) 0,2-ге тең болғанда, висмуттың еруінің тоқ бойынша шығымы максималды мәнге жетіп 53,7 %, ал i_k/i_a ара қатынасы 1-ге тең болғанда – 1,6 % тең болатыны анықталды.Көптеген металдардың айнымалы тоқпен поляризациялау кезінде ерітіндігі белгілі [1-7].
Әртүрлі формадағы айнымалы тоқтармен поляризациялау кезіндегі металдардың электрохимия-

лық қасиеттерін зерттеуге бағытталған жұмыстарда, тұрақты токпен поляризациялау кезінде байқалмайтын спецификалық ерекшеліктер байқалған. Металды айнымалы токпен поляризациялау кезінде көбіне қышқыл ортада оның төменгі валентті формасында еритіні негізгі ерекшелік болып табылады. А.Б. Баешов және қызметтестерінің еңбектерінде [5; 8-11] осындай құбылыс титан, мыс, темір, хром және т.б. электродтарды айнымалы токпен поляризациялау кезінде байқалған.

Көпшілік жағдайда электрохимиялық ұяшық арқылы синусоидалы айнымалы ток өткізгенде бағытталған үдерістердің жүруі іс жүзінде байқалмайды, өйткені катодтық жартылай периодта тотықсызданған өнім анодтық жартылай периодта қайтадан тотығуы тиіс немесе керісінше. Бірақ, электролиз жағдайына, электрод материалына және т.б. жағдайларға байланысты, анодтық жартылай периодта қайтадан тотығуы тиіс немесе керісінше, бағытталған электрохимиялық реакцияның қарқынды жүруі мүмкін.

Вентильдік қасиет көрсететін металдарда катодтық жартылай периодтың электродтың тотығу үдерістеріне әсер ететіндігі анықталған. Бұл металдардың тұрақты токпен поляризациялау кезінде іс жүзінде ерімейтіндігін ескерсек, айнымалы токпен поляризацияланғанда катодтық жартылай периодта металл бетіндегі оксидтік қабаттың тотықсыздану үдерісі жүріп, ол анодтың жартылай периодта металдың еруіне мүмкіндік туғызады.

Бейорганикалық қышқылдардың және тұздардың сулы ерітінділерінде өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі висмут электродының электрохимиялық қасиеттері зерттелген [8-9; 11]. Бұл кезде висмут электродының да анодтық жартылай периодта белсенді еруін байқауға болады.

Қазақстан Республикасында айнымалы ток қатысындағы металдардың электрохимиясы бағытында ауқымды зерттеулер жүргізіп келе жатқан профессор А.Б. Баешов шәкірттерімен бірге жасаған еңбектерінде айнымалы токпен поляризациялағанда, электродтардың сулы ерітінділердегі тотығу-тотықсыздану үдерістері тұрақты токпен салыстырғанда басқаша механизммен жүретіні анықталған [5; 8-11].

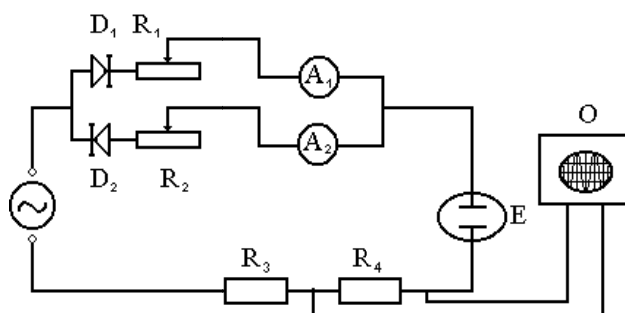
Отандық және шетелдік әдебиеттерде висмуттың электрохимиялық қасиеттері жөнінде біршама мәліметтер табуға болады [12-20]. Бұл әдеби мәліметтерден висмут электродының айнымалы ток қатысындағы электрохимиялық қасиеті жөнінде кездеспейтіндігін байқауға болады.

Осыған орай, зерттеу жұмысымызда висмут электродының азот қышқылының сулы ерітінділеріндегі электрохимиялық қасиеті симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттелді. Висмут электродының еру үдерісіне айнымалы токтың анодтық және катодтық құрамының жекелей әсерлері қарастырылды.

Тәжірибе әдістемесі

Азот қышқылы ерітіндісінде висмут электродының электрохимиялық қасиетіне симметриялы емес айнымалы токтың әсері зерттеліп, металдың еру үдерісіне айнымалы токтың анодтық және катодтық жартылай периодтарындағы токтар амплитудасының әсерлері қарастырылды.

Зерттеу жұмыстары айнымалы токтың симметриясын – екі жартылай периодтарындағы токтар амплитудаларының арақатысын өзгертуге мүмкіндік беретін, диодтар мен кедергілерден тұратын арнайы қондырғыда жүргізілді (сурет 1). Ол айнымалы ток симметриясын бір жартылай периодпен тұрақты ұстай отырып екінші жартылай периодының амплитудасын баяу өзгертуге мүмкіндік беретін диодтар мен кедергілер жүйесінен тұрады. Токтың жеке құрауыштарын баяу реттеу бір жартылай периодтағы ток шамасы тұрақты болғандағы екіншісі жартылай периодтағы ток шамасының висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына тәуелділігін анықтауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, алдыңғы зерттеулер көрсеткеніндей айтарлықтай ерекшеленетін тұрақты және стационарлы емес токтар электролизі кезіндегі алынған нәтижелерді де салыстыруға мүмкіндік береді. Электродтар ретінде – висмут пластинкасы және көмекші электрод ретінде графит қолданылды. Анод және катод жартылай периодтарындағы токтарының қатынасы, осциллографтың және амперметрлер көмегімен анықталды. Висмуттың еруінің ток бойынша шығымы стационарлы емес токтың анод жартылай периодына есептелінді. Айнымалы токтың бір жартылай периодындағы токтың амплитудасының мәнін тұрақты ұстап ($i=100 \text{ А/м}^2$), ал екіншісінің мәнін $0-100 \text{ А/м}^2$ аралығында өзгерте отырып, висмут электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері зерттелді. Мұндағы, $i_k/i_a=1,0$ кезінде тізбектегі ток симметриялы айнымалы ток болып табылады.

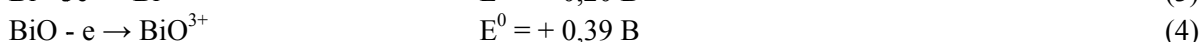
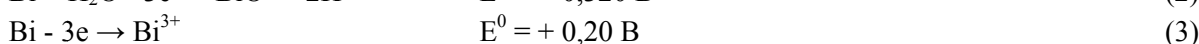
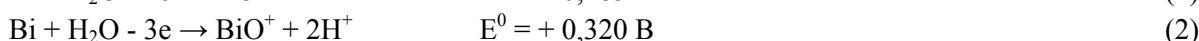
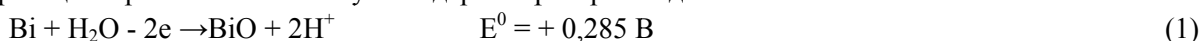


Сурет 1 – Симметриялы емес токтарды алуға арналған қондырғының схемасы: D_1, D_2 – диодтар, R_1, R_2 – резисторлар (реттелетін кедергілер), R_3, R_4 – резисторлар (тұрақты кедергілер), A_1, A_2 – амперметрлер, E – электролизер, O – осциллограф

Нәтижелер және оларды талдау

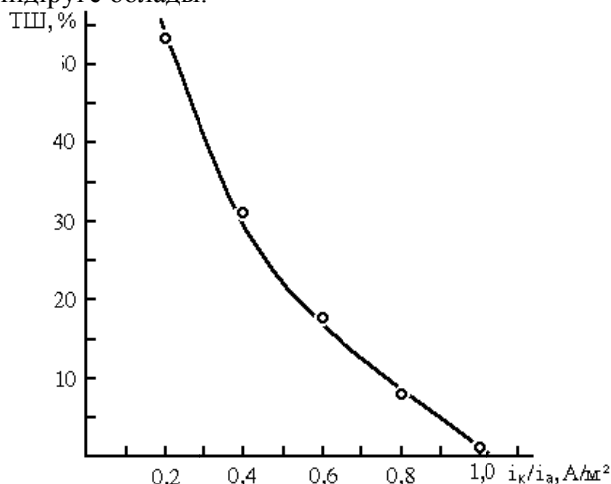
Висмут электродының азот қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық еруіне симметриялы емес айнаымалы токтың әсері зерттеліп, металдың еру үдерісіне айнаымалы токтың анодтық және катодтық токтар амплитудасының әсерлері зерттелді.

Анодтық жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ($i_a=100 \text{ A/m}^2$), катодтық жартылай периодтағы токтың мәнін $0-100 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерткенде, анод жартылай периодында металл 1-4 реакциялары бойынша висмут иондарын түзе ери алады:

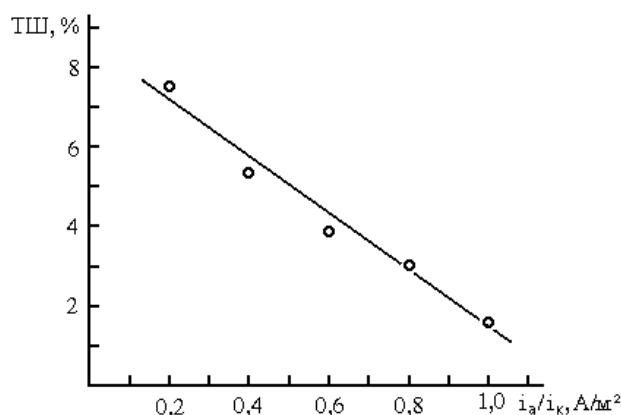


Біздің бұрынғы зерттеулеріміз висмут негізінен үш валентті иондар түзе еритіндігін көрсетті.

Висмуттың еруінің тоқ бойынша шығымының мәні 2-суреттен көрініп тұрғандай $i_k/i_a=0,2$ болғанда максималды мәнге ие. Бұл кездегі тоқ бойынша шығым 53,7 %-ға тең. Катодтық жартылай периодтағы ток мәнінің біртіндеп жоғарылауымен тоқ бойынша шығым 1,6 %-ға дейін төмендейді. Бұл құбылысты, катод жартылай периодындағы токтың өсуіне байланысты түзілген висмут иондарының қайта тотықсыздануымен түсіндіруге болады. Катодтық жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ($i_k=100 \text{ A/m}^2$), анодтық жартылай периодтағы токтың мәнін $0-100 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерткенде, анодтық ток шамасының артуымен, висмуттың еруінің тоқ бойынша шығымы төмендейтіндігі анықталды (сурет 3). Мұны, тізбектен өткен симметриялы емес токтың анодтық жартылай периодының үлесінің азаюына байланысты висмут электродының еру үдерісінің кемуімен түсіндіруге болады.



Сурет 2 – Жиілігі 50 Гц айнаымалы токпен поляризациялағанда i_k/i_a токтары амплитудалары арақатысының висмуттың еруінің ТШ-ына әсері: $i_a=100 \text{ A/m}^2$; $\tau = 30 \text{ мин}$; $C(\text{HNO}_3) = 1,0 \text{ M}$



Сурет 3 – Айнымалы токпен поляризациялағанда i_a/i_k токтары арақатысының висмуттың еруінің ТШ-ына әсері: $i_k=100 A/m^2$; $\tau = 30$ мин; $C(HNO_3) = 1,0 M$

Сонымен, азот қышқылды ортада симметриялы емес айнымалы токпен поляризацияланған висмут электродының еруіне анодтық және катодтық жартылай периодтардың елеулі әсер ететіндігі анықталды. Анодтық және катодтық жартылай периодтардағы ток мәнінің өсуі висмут электродының еруінің ток бойынша шығымының төмендеуіне әкелетіндігі көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Михайловский Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока // Журнал физ. химии. – 1963. – Т. 37, № 1. С. 132-137.
- [2] Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплава на основе свинца. – Алма-Ата: Наука Каз ССР, 1978. – 256 с.
- [3] Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. АН УССР Института общей и неорганической химии. Киев: Наукова думка, 1989, 169 с.
- [4] Костин Н.А., Кублановский В.С. Оптимизация параметров анодного тока при нестационарном электролизе // Докл. АН УССР. – 1982. – №11. – С. 48-52.
- [5] Башов А.Б., Букетов Г.К., Рустембеков К.Т. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током //Сб. «Термодинамика и кинетика технологических процессов». Караганда: КарГУ, 1992. С. 66.
- [6] Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.
- [7] Диденко А.Н., Лебедев В.А., Образцов С.В. и др. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока //Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии: сб. науч. тр. / отв. ред. А.П. Томилов. – М.: Наука, 1988. – С. 189-195.
- [8] Башов А.Б., Абжалов Б.С., Мамырбекова А.К., Башова А.К. Азот қышқылы ерітіндісінде висмут электродының өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті// ҚР ҰҒА Хабаршысы. – Алматы: 2005. №4. - 57-60 б.
- [9] Абжалов Б.С., Башов А.Б., Мамырбекова А.К. Поведение висмута в серноокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2004. – № 1(33). – С. 91-94.
- [10] Башов А.Б., Джунусбеков М.М. и др. Исследование растворения хрома в водных растворах при поляризации несимметричным переменным током //Промышленность Казахстана. – 2001. – №1(4) – С. 113-116.
- [11] Абжалов Б.С., Башов А.Б., Жұмаділлаева С.А., Алтынбекова М.О. Висмуттың еруін күкірт қышқылының сулы ерітінділерінде симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу // ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2015. – №1. 15-18 б.
- [12] Гамбург И.Д., Молодов А.И. Исследование кинетики быстрой первой стадии ионизации висмута импульсным гальваностатическим методом с реверсированием тока // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 9. – С. 1203-1207.
- [13] Lovrecek V., Mekjavić I. Bismuth recovery of Oroya. The annual Meeting of the ALME // Electrochim acta. – 1969. – № 14. – Р. 301.
- [14] Городецкий В.В., Аленина А.Г., Лосев В.В. Механизм разряда-ионизации висмутового электрода // Электрохимия. – 1969. – Т. 5. – С. 227.
- [15] Кузнецов Ю.И., Решетников С.Ю. Анионная активация висмута в водных растворах // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 1. – С. 64-68.
- [16] Копистко О.А., Грушина Н.В. Электродные процессы на твердом висмуте в концентрированных серноокислых растворах. – М., 1984. – С. 84-87. – Деп. в ВИНТИ 12.07.84, № 49.
- [17] Козин Л.Ф., Копистко О.А. Кинетика и механизм разряда и ионизации висмута в концентрированной серной кислоте // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50, № 5. – С. 501-506.
- [18] Даушева М.Р., Сонгина О.А. Поведение суспензий труднорастворимых веществ на электродах // Успехи химии. – 1973. – Т. 22. – С. 323-341.
- [19] Грама И.Д., Ватаман И.И. Электровосстановление висмута (III) из хлоридных растворов хинолина // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, № 2. – С. 229-232.

[20] Копистко О.А., Грушина Н.В., Чесноков А.П. Двухимпульсный гальваностатический метод в исследовании кинетики электродных реакций висмута на твердом висмутовом электроде в хлоридных растворах // Вестник АН Казахской ССР. – 1983. – № 11. – С. 17-25.

REFERENCES

- [1] Mikhaylovsky Yu.N. Electrochemical the mechanism of corrosion of metals under the influence of alternating current//The Journal Physical Chemistry, 1963. T. 37, No. 1. P. 132-137.
- [2] Dunayev Yu.D. Insoluble anodes from an alloy on the basis of lead. – Alma-Ata: Science Kaz SSR, 1978. P. 256.
- [3] Kostin N.A., Kublanovsky V.S., Zabludovsky V.A. The Pulse electrolysis. AN USSR Institute general and inorganic chemistry. The Kiev: Naukova dumka, 1989, 169 s.
- [4] Kostin N.A., Kublanovskiy V.S. The Optimization parameter anode current at a stationary electrolysis. Reports AS USSR. 1982. 11. P. 48-52.
- [5] Bayeshov A.B., Bucketov G.K., Rustembekov K.T. Electrochemical behaviour of titanium at polarizations by alternating current //Sb. "Thermodynamics and kinetics of the technological processes".Karaganda: KarGU, 1992. P. 66.
- [6] Shulgin L.P. Electrochemical processes on alternating current. L.: Science, 1974. 70 P.
- [7] Didenko A.N., Lebedev V.A., Obraczov S.V. and others. Intensivical Electrochemical of the processes on base of asymmetrical alternating current. Intensivical Electrochemical of the processes in hydrametallurgy: sb. science. tr. A.P. Tomilov. M.: Science, 1988. P. 189-195.
- [8] Bayeshov A.B., Abzhalov B.S., Mamyrbekova A.K., Bayeshova A.K. Electrochemical behaviour bismuth electrode at polarization by alternating current by industrial frequency in solution of the nitric acid// Herald NSA RK. Almaty: 2005. №4.P.57-60.
- [9] Abzhalov B.S., Bayeshov A.B., Mamyrbekova A.K. The Behaviour of bismuth in sulfuric solution at polarizations by industrial alternating current. Herald KazNU. Ser. him. 2004. 1(33), P. 91-94.
- [10] Bayeshov A.B., Dzhunusbekov M.M. and others Study of the dissolution of chromium in water solution at polarizations by asymmetrical alternating current. Industry Kazakhstan. 2001. 1(4), P. 113-116.
- [11] Abzhalov B.S., Bayeshov A.B., Dzhumadullayeva S.A., Altynbekova M.O. Research of dissolution of bismuth in water solutions of sulfuric acid at polarizatsy asymmetric alternating current//News of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. 2015. №1, P. 15-18.
- [12] Hamburg I.D., Molodov A.I. Research of kinetics of a fast first stage of ionization of bismuth by a pulse galvanostatic method with a current reversal//Electrochemistry, 1991, T. 27, № 9, P. 1203-1207.
- [13] Lovrecek B., Mekjavic I. Bismuth recovery of Oroya. The annual Meeting of the ALME // Electrochim acta. – 1969. – № 14. – P. 301.
- [14] Gorodetsky V. V., Alenina A.G., Losev V. V. Mekhanizm of the category ionization of a bismuthic electrode//Electrochemistry. 1969, T. 5, P. 227.
- [15] Kuznetsov Yu.I., Reshetnikov S.Yu. Anionnaya activation of bismuth in water solutions//Electrochemistry. 1991, T. 27, №1, P. 64-68.
- [16] Kopistko O. A., Grushina N. V. Electrode processes on solid bismuth in the concentrated sulfate solutions. – M., 1984, P. 84-87. – Depp. in VINITI 12.07.84, №. 49.
- [17] Kozin L.F., Kopistko O. A. Kinetika and the mechanism of the category and ionization of bismuth in the concentrated sulfuric acid//Ukr. Chemical Journal, 1984, T. 50, №5, P. 501-506.
- [18] Dausheva M.R., Songina O. A. Behavior of suspensions of almost insoluble substances on electrodes//Achievements of chemistry, 1973. T. 22, P. 323-341.
- [19] Grama I.D., Vataman I.I. Bismuth electrorestoration (III) from chloride solutions of quinoline//Electrochemistry, 1984. T. 20, №2, P. 229-232.
- [20] Kopistko O. A., Grushina N.V., Chesnokov A.P. A two-pulse galvanostatic method in research of kinetics of electrode reactions of bismuth on a firm bismuthic electrode in chloride solutions//the AN Bulletin Kazakh the SSR, 1983. №11, P. 17-25.

**РАСТВОРЕНИЕ ВИСМУТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСИММЕТРИЧНЫМ ТОКОМ**

Б.С. Абжалов¹, А.Б. Баешов², С.А. Джумадуллаева¹, М.О. Алтынбекова¹, Р.Т. Абдивалиев¹, У.А. Абдувалиева²

¹Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави;

²АО «Институт органического катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: висмут, несимметричный переменный ток, поляризация, электролиз.

Аннотация. Целью работы явилось исследование электрохимического поведения висмута в водных растворах азотной кислоты при поляризации несимметричным переменным током. Исследования проводились с помощью специально изготовленного устройства, позволяющего регулировать соотношение амплитуд анодного и катодного полупериодов переменного тока. В работе изучено электрохимическое растворение висмута в водном растворе азотной кислоты при поляризации несимметричным переменным током. Рассмотрено влияние анодных и катодных составляющих на электрорастворение металла. Показано, что анодные и катодные полупериоды переменного тока оказывают значительное влияние на выход по току растворения висмутового электрода. Установлено, что висмутовый электрод растворяется, образуя ионы Вi (III). Определено, что когда соотношение амплитуд анодного и катодного полупериодов (i_k/i_a) равно 0,2, то выход по току растворения висмута достигает максимального значения и составляет 53,7 %, а при соотношении i_k/i_a равной 1 – 1,6 %.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 114 – 119

UDK 547.94+547:541.427

SYNTHESIS, STRUCTURE AND ANTIOXIDANT ACTIVITY 4-CYTISINE-4-OXOBUTANOIC ACID

Nurkenov O.A., Gazaliev A.M., Seilkhanov T.M., Arinova A.E., Kabieva S.K.,
Fazylov S.D., Takibayeva A.T., Bakibaev A.A., Voronova O.A., Plotnikov E.V.

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Kazakhstan, Karaganda;

²Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan;

³Kokshetau State University after Sch. Ualikhanov, Kokshetau, Kazakhstan;

⁴Tomsk State University, Tomsk, Russia; ⁵Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

e-mail: kabieva_s@mail.ru

Keywords: alkaloid cytosine, 4-cytosine-4-oxobutanoic acid, antioxidant activity, voltammetry, electrochemical reduction of oxygen.

Abstract. The article presents data on the synthesis and detailed interpretation of one-dimensional (¹H and ¹³C) and two-dimensional (COSY, HMQC) NMR spectra of 4-cytosine-4-oxobutanoic acid. The reaction with succinic anhydride was carried out at cytosine reactant ratio of 1:1 dioxane medium at a temperature of 50-60°C for 2 hours is shown that the reaction proceeds with opening oxolane cycle forming monoamide of dicarboxylic acid. The effect of the synthesized 4-cytosine-4-oxobutanoic acid, the process of electrochemical reduction of oxygen (ER O₂) at various concentrations. As an estimation method applied cathodic voltammetry on a mercury film electrode. In this approach, determination of antioxidant activity reflects the amount of reactive oxygen species antioxidant neutralized over time. It is shown that an aqueous solution of 4-cytosine-4-oxobutanoic acid exhibits antioxidant activity within a wide concentration range.

УДК 547.94+547:541.427

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ 4-ЦИТИЗИНИЛ-4-ОКСОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

О.А. Нуркенов¹, А.М. Газалиев², Т.М. Сейлханов³, А.Е. Аринова¹, С.К. Кабиева²,
С.Д. Фазылов¹, А.Т. Такибаева², А.А. Бакибаев⁴, О.А. Воронова⁵, Е.В. Плотников⁵

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганда, Казахстан;

²Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан;

³Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, г. Кокшетау, Казахстан;

⁴Томский Государственный Университет, г. Томск, Россия;

⁵Томский Политехнический Университет, г. Томск, Россия

Ключевые слова: алкалоид цитизин, 4-цитизинил-4-оксобутановая кислота, антиоксидантная активность, вольтамперометрия, электровосстановления кислорода.

Аннотация. В статье приведены данные по синтезу и подробно интерпретированы одномерные (¹H и ¹³C) и двумерные (COSY, HMQC) спектры ЯМР 4-цитизинил-4-оксобутановой кислоты. Реакцию янтарного ангидрида с цитизином проводили при соотношении реагентов 1:1 в среде диоксана при температуре 50-60°C в течение 2 ч. Показано, что реакция протекает с раскрытием оксоланового цикла, образуя моноамид дикарбоновой кислоты. Изучено влияние синтезированного 4-цитизинил-4-оксобутановой кислоты на процесс электровосстановления кислорода (ЭВ O₂) в различных концентрациях. В качестве метода оценки

применена катодная вольтамперометрия на ртутно-пленочном электроде. В данном подходе определение антиоксидантной активности отражало количество активных форм кислорода нейтрализованных антиоксидантом за определенное время. Показано, что водный раствор 4-цитизинил-4-оксобутановой кислоты проявляет антиоксидантную активность в широком диапазоне концентраций.

Введение. Алкалоид цитизин на протяжении многих десятилетий является одним из самых перспективных синтонов в плане возможной модификации и создания на его основе новых биологически активных веществ [1-9]. Следует отметить, что среди различных производных цитизина постоянно обнаруживаются соединения с другими, не характерными для него самого, видами биологической активности (спазмолитической, антиаритмической, гепатопротекторной, анальгетической, холинэргической, инсектицидной, антиоксидантной и др.), что привлекает внимание многих исследователей и побуждает к синтезу и изучению его новых производных.

Известно, что N-замещенные амиды карбоновых кислот, имеющие в своем составе амидную группировку, обладают ценными и уникальными свойствами, которые определяют их широкое применение в качестве биологически активных веществ [10-12], красителей и полупродуктов [13]. Введение амидного фрагмента и карбоксыльной группы фрагмента в молекулу природного соединения может привести к интересным в практическом смысле веществам. Несмотря на успехи, достигнутые в области синтеза и изучения свойств производных алкалоида цитизина, возможности его химической модификации далеко не исчерпаны и имеют широкие перспективы в плане создания на его основе новых биологически активных соединений.

Цель данного исследования – синтез, изучить строение и антиоксидантную активность 4-цитизинил-4-оксобутановой кислоты в отношении радикалов к кислорода используя метод катодной вольтамперометрии.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C 4-цитизинил-4-оксобутановой кислоты снимали в ДМСО- d_6 на спектрометре JNN-ECA 400 (400 и 100 МГц на ядрах ^1H и ^{13}C) компании «Jeol» производства Японии. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного диметилсульфоксида. Температуры плавления определены на приборе Voetius. ТСХ анализ выполнили на пластинках Silufol UV-254, система – 2-пропанол-бензол-25% водный раствор аммиака 10:5:2, проявление парами йода.

4-Цитизинил-4-оксобутановая кислота (1). К раствору 1 г (0,0052 моль) цитизина в 10 мл диоксана при интенсивном перемешивании прибавляли 0,52 г (0,0052 моль) янтарного ангидрида в 15 мл диоксана и нагревали при 50-60°C в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом и перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход продукта **1** составил 1,3 г (86%) с т. пл. 231-232°C.

Подготовка растворов. Исходные растворы исследуемых веществ с концентрацией 0.1 г/мл готовили следующим образом: на аналитических весах взвешивали 0.5 г образца и растворяли в 5 мл. Далее растворы с концентрацией 0.01 г/мл готовили последующим разбавлением дистиллированной водой в пенициллиновых флаконах объемом 10 мл.

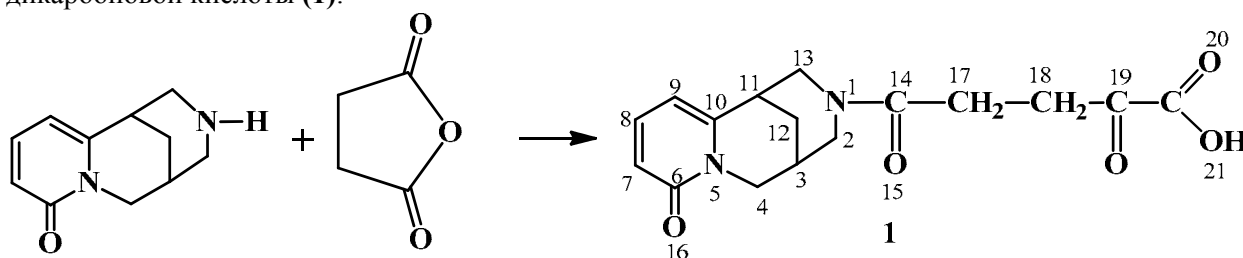
Для исследований брали объем аликвоты 0.1 мл, получая соответствующие рабочие концентрации исследуемых растворов, которые представлены в таблице.

Методика эксперимента по определению антиоксидантной активности заключалась в съемке и анализе вольтамперограмм катодного ЭВ O_2 с помощью вольтамперометрического анализатора, подключенного к компьютеру [14]. Использовался постоянно-токовый режим катодной вольтамперометрии, скорость развертки потенциала $W = 30$ мВ/с, рабочий диапазон потенциалов от 0.0 до -0.7 В, время перемешивания раствора 20 сек, время успокоения 10 сек. Электрохимическая ячейка представляла собой стеклянный стаканчик с раствором фоновой электролита и опущенными в него индикаторным ртутно-пленочным электродом, хлорид-серебряным электродом сравнения и хлорид-серебряным вспомогательным электродом. В качестве фоновой раствора выбран фосфатный буфер с рН 6.86, близкому к физиологическому значению, объемом 10 мл. Активность исследуемого вещества (**1**) по отношению к ЭВ O_2 определялась по следующей методике: снимались вольтамперограммы тока ЭВ O_2 в отсутствие исследуемого вещества (фоновая кривая) по описанному выше способу. При отсутствии посторонних пиков фоновый раствор считался чистым. Затем в ячейку добавлялось исследуемое вещество с известной

концентрацией (брали объем аликвоты 0.1 мл на 10 мл объема фонового электролита) и снималась катодная вольтамперограмма ЭВ O₂ при тех же условиях. Измерения повторялись не менее 3 раз через определенный промежуток времени (180 с) и каждый раз оценивалось значение предельного тока ЭВ O₂.

Результаты и обсуждение

Осуществлено взаимодействие алкалоида цитизина с янтарным ангидридом с целью введения в его молекулу остатка янтарной кислоты, содержащего свободную карбок-ильную группу, изучения строения и антиоксидантной активности получаемого при этом 4-цитизинил-4-оксобутановой кислоты, которая ранее не исследовалась. Реакцию янтарного ангидрида с цитизином проводили при соотношении реагентов 1:1 в среде диоксана при температуре 50-60°C в течение 2 ч. Показано, что реакция протекает с раскрытием оксоланового цикла, образуя моноамид дикарбоновой кислоты (**1**).



В области сильного поля (1,71-2,46 м.д.) спектра ЯМР ¹H соединения **1** отмечено перекрывание сигналов растворителя и протонов Н-3, Н-17 и Н-18 метиновой и метиленовых групп. СН₂- и СН-группы системы конденсированных пиперидиновых колец дают сигналы на частоте 2,73-4,51 м.д. Отметим, что для атомов Н-13 характерно два сигнала (2,77 и 4,34 м.д.), что указывает на аксиальное и экваториальное расположение протонов. Сигналы в области слабого поля в соответствии с интегральными интенсивностями можно соотнести с протонами ненасыщенного гетероцикла: δ(Н-7, Н-9)= 6,19 м.д.; δ(Н-8)=7,28 м.д.

В углеродном спектре метиленовые и метиновые атомы системы конденсированных пиперидиновых колец наблюдаются на частоте 29,36 (С-3), 34,15 (С-12), 47,72 (С-11), 49,13 (С-13), 51,07 (С-2) и 52,64 м.д. (С-4). Также в сильнополюной части спектры (25,78 и 27,46 м.д.) отмечены сигналы двух метиленовых атомов С-17 и С-18. Сигналы с химическими сдвигами 105,09; 116,29 и 139,45 м.д. можно отнести к атомам С-9, С-7 и С-8 соответственно СН-групп ненасыщенного гетероцикла. Четвертичный атом С-10 резонирует на частоте 150,04 м.д. Наиболее высокочастотные сигналы с химическими сдвигами 162,56; 170,65 и 174,10 м.д. принадлежат атомам С-6, С-14 и С-19 карбонильных и карбоксильной групп соответственно.

Спин-спиновые взаимодействия, осуществляемые между атомами Н-Н и Н-С, были установлены посредством двумерных спектров COSY (¹H-¹H) и HMQC (¹H-¹³C) (рис.1 и 2).

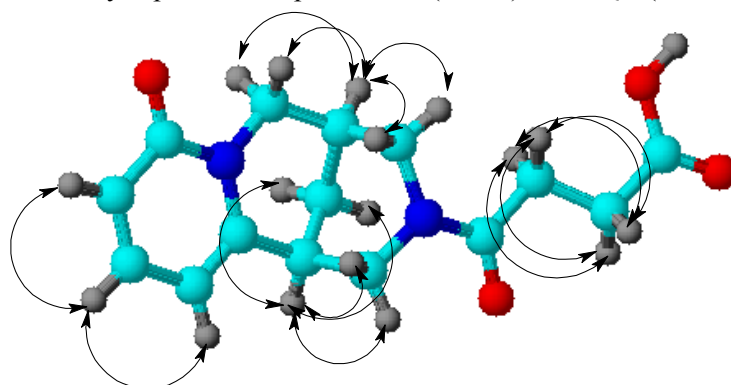
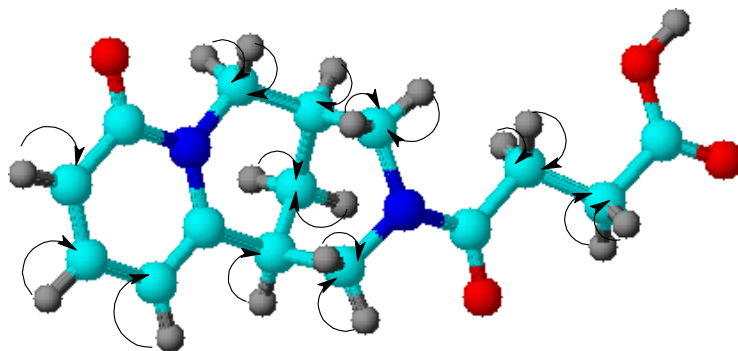
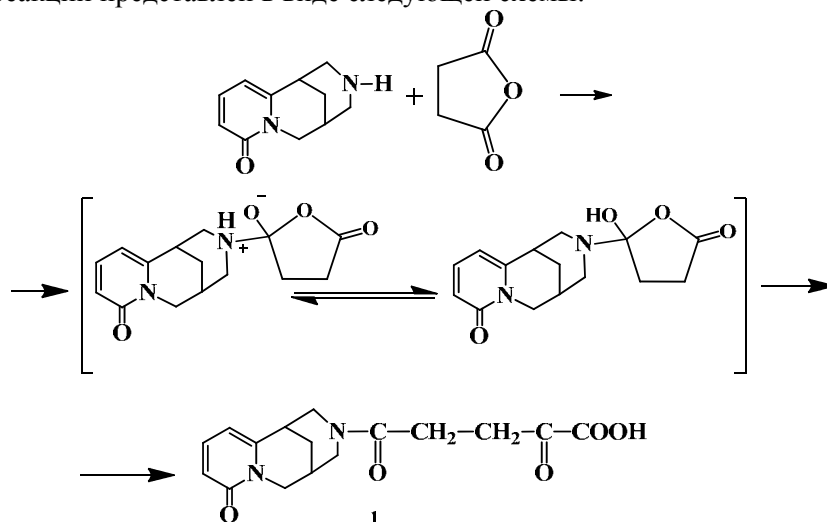


Рисунок 1 - Корреляции COSY (¹H-¹H) соединения **1**

Рисунок 2 - Корреляции НМРС (^1H - ^{13}C) соединения 1

Механизм реакции представлен в виде следующей схемы:



На первой стадии происходит атака аминогруппой алкалоидного фрагмента карбонильной группы янтарного ангидрида и образуется цвиттер-ион. Затем протон аммониевого катиона перемещается к отрицательно заряженному кислороду, получается промежуточный продукт, который путем миграции протона к циклическому атому кислорода и раскрытия цикла превращается в целевой продукт (**1**).

Важным разделом в изучении фармакологической активности производных алкалоида цитизина является определение антиоксидантной активности (АОА) 4-цитизинил-4-оксобутановой кислоты, т.к. известно, что свободные радикалы играют роль в развитии многих заболеваний. АОА определяли с использованием вольтамперометрического анализатора при различных концентрациях в водном растворе, используя метод катодной вольтамперометрии, в частности процесс электровосстановления кислорода (ЭВ O_2). Модельная реакция ЭВ O_2 , протекает на электроде по механизму, аналогичному восстановлению кислорода в тканях и клетках организма:



В ходе эксперимента определения АОА учитывалась первая волна ЭВ O_2 (восстановление кислорода до пероксида водорода) с образованием активных кислородных радикалов: $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} (выражения 1-3). Предполагается, что вещества реагируют с кислородом и его активными радикалами на поверхности индикаторного электрода, что отражается в изменении катодного тока ЭВ O_2 , которое по своему абсолютному значению свидетельствует о том, что исследуемые образцы реагируют с кислородом и его активными радикалами, в исследуемом растворе. Степень

изменения тока ЭВ O₂ являлась показателем активности исследуемого образца. Коэффициент активности образцов — K , мкмоль/(л·мин) рассчитывался по формуле:

$$K = \frac{C_{O_2}}{t} \left(1 - \frac{I_i}{I_0}\right) \quad (5)$$

где C_{O_2} – концентрация кислорода в исходном растворе без вещества, мкмоль/л; I_i – текущее значение предельного тока ЭВ O₂, мкА; I_0 – значение предельного тока ЭВ O₂ в отсутствии вещества в растворе, мкА; t – время протекания процесса, мин.

Антиоксидантную активность определяли, используя выражение (5), результаты представлены в таблице.

Антиоксидантная активность 4-цитизинил-4-оксобутановой кислоты по отношению к процессу электровосстановления кислорода, ($n=5$, $p=0.95$)

Концентрация вещества	4-цитизинил-4-оксобутановая кислота	
	K , мкмоль/л мин	Стандартное отклонение
0,1 мг/мл	0,218	0,05
1 мг/мл	0,625	0,02

Полученные данные показывают, что 4-цитизинил-4-оксобутановая кислота в максимальной исследованной концентрации проявляет наибольшую антиоксидантную активность. Показано, что даже в минимально изученной концентрации данное вещество взаимодействует с кислородом и его активными формами, дезактивируя их в растворе. Антиоксидантную активность в данном случае можно рассматривать как полезное свойство, расширяющее потенциальный спектр применения данного соединения.

Таким образом, осуществлен синтез 4-цитизинил-4-оксобутановой кислоты и изучено его влияние на процесс электровосстановления кислорода (ЭВ O₂) в различных концентрациях, показано наличие антиоксидантной активности в отношении радикалов к кислороду.

В данном контексте, интересно проведение расширенного сравнения перспективных антиоксидантов с широким спектром биоактивности с известными и перспективными препаратами [15].

Источник финансирования исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки РК по «Программно-целевое финансирование», № гос. регистрации 0115РК01782.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Орехов А.П. Химия алкалоидов. – М.: Издательство Академии Наук СССР, 1955. - 859 с.
- [2] Садыков А.С., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда. Химия, стереохимия, биогенез. - М.: Наука, 1975. - 292 с.
- [3] Нуркенов О.А., Кулаков И.В., Фазылов С.Д. Синтетические трансформации алкалоида цитизина. - Караганда: Гласир, 2012. - 210 с.
- [4] Газалиев А.М., Журинов М.Ж., Тулеуов Б.И. Выделение, анализ, строение, биосинтез и модификация алкалоида цитизин // Химия природ. соед. –1991. –№3. – С. 301-313.
- [5] Примухамедов И., Асланов Х.А., Садыков А.С. Синтезы на основе цитизина // Химия природ. соед. –1972. –№3. – С. 398-403.
- [6] Рахимов Ш.Б., Виноградова В.И., Мирзаев Ю.Р., Выпова Н.Л., Казанцева Д.С. Синтез и биологическая активность N-бензильных производных цитизина // Химия природ. соед. - 2006. - №4. – С. 373-378.
- [7] Тлеганов Р. Синтез N-ацильных производных алкалоида цитизина // Химия растит. сырья. 2007. №1. С. 49-52.
- [8] Шишкин Д.В., Байбулатова Н.З., Юнусов М.С., Докичев В.А. Синтез N-замещенных цитизинов // Вестник Башкирского университета. - 2007. - №2. – С. 15-17.
- [9] Нуркенов О.А., Газалиев А.М., Ибрагимов Б., Жакина А.Х., Турдыбеков К.М. Синтез, строение и некоторые превращения метилового эфира N-цитизинилуксусной кислоты // Журн. общей химии. - 1996. - Вып.7– С. 1212-1215.
- [10] Долженко А.В., Козьминых В.О., Колотова Н.В., Бурди Н.З., Котегов В.П., Новоселова Г.Н., Сыропятов Б.Я. Замещенные амиды и гидразиды дикарбоновых кислот. Сообщение 17*. Синтез и изучение антибактериальной и противосудорожной активности некоторых замещенных амидов и ацилгидразидов фталевой кислоты // Хим.-фарм. журн. – 2003. - № 7. - С. 7-9.
- [11] Долженко А.В., Колотова Н.В., Козьминых В.О., Сыропятов Б.Я., Котегов В.П., Година А.Т., Рудакова Г.В. Замещенные амиды и гидразиды дикарбоновых кислот. Сообщение 13*. Синтез и гипогликемическая активность некоторых замещенных амидов и ацилгидразидов фталевой кислоты // Хим.-фарм. журн. – 2003. - № 1. - С. 21-23.

[12] A.C. 1512056. СССР. β-Антраилоилгидразид янтарной кислоты гидрохлорид, проявляющий антиагрегатную активность о отношению к тромбоцитам плазмы крови // Н.И. Чернобровин, Ю.В. Кожевников, Т.В. Скобелкина, В.А. Скворцов, Р.З. Даутова, Б.Я. Сыропятов; опубли. 30.04.91. Бюл. № 16.

[13] Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. - М.: Мир, 1987. - 344 с.

[14] Avramchik O.A., Korotkova E.I., Plotnikov E.V., Lukina A.N., Karbainov Y.A. Antioxidant and electrochemical properties of calcium and lithium ascorbates // J. Pharm. Biomed. Anal. - 2005. - P.1149–1154.

[15] Plotnikov E, Korotkova E, Voronova O, Dorozhko E, Bohan N, Plotnikov S. Lithium-based antioxidants: electrochemical properties and influence on immune cells // Physiology and pharmacology. - 2015. – P. 107-113.

REFERENCES

- [1] Orekhov A.P. Chemistry of alkaloids. M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1955. 859 p. (in Russ.).
- [2] Sadykov A.S., Arslanov H.A., Kushmuradov J.K. Alkaloids quinolizidine series. Chemistry, stereochemistry, biogenesis. M.: Science, 1975. 292 p. (in Russ.).
- [3] Nurkenov O.A., Kulakov I.V., Fazylov S.D. Synthetic transformations alkaloid cytosine. Karaganda.: Glasir, 2012. 210 p. (in Russ.).
- [4] Gazaliev A.M., Zhurinov M.J., Tuleuov B.I. *Chemistry of Natural. Comp.*, **1991**, 3, 301-313. (in Russ.).
- [5] Primuhamedov I., Aslanov H.A., Sadykov A.S. *Chemistry of Natural. Comp.*, **1972**, 3, 398-403. (in Russ.).
- [6] Rakhimov S.B., Vinogradova V.I., Mirzayev Y.R., Vypova N.L., Kazantseva D.S. *Chemistry of Natural. Comp.*, **2006**, 4, 373-378. (in Russ.).
- [7] Tlegenov R. *Chemistry of grow. Materials.*, **2007**, 1, 49-52. (in Russ.).
- [8] Shishkin D.V., Baybulatova N.Z., Yunusov M.S., Dokichev V.A. *Bulletin of the Bashkir University*, **2007**, 2, 15-17. (in Russ.).
- [9] Nurkenov O.A., Gazaliev A.M., Ibragimov B., Jacina A.Kh., Turdybekov K.M. *Journal of General Chemistry*, **1996**, 7, 1212-1215. (in Russ.).
- [10] Dolzhenko A.V., Kozminykh V.O., Kolotova N.V., Burda N.C., Kotegov V.P., Novoselov G.N., Syropyatov B.J. *Journal of Chem-Pharm.*, **2003**, 7, 7-9. (in Russ.).
- [11] Dolzhenko A.V., Kolotova N.V., Kozminykh V.O., Syropyatov B.J., Kotegov V.P., Godin A.T., Rudakova G.B. *Journal of Chem-Pharm.*, **2003**, 1, 21-23. (in Russ.).
- [12] AS 1512056. USSR. β-Antraniloilgidrazid succinic acid hydrochloride exhibiting antiagregatnyuyu activity of the plasma with respect to blood platelets // NI Chernobrovин, Y. Kozhevnikov, TV Skobelkina, VA Skvortsov, RZ Dautova, BJ Syropyatov; publ. 04.30.91. Bull. Number 16.
- [13] Gordon P., Gregory P. Organic dye chemistry, M.: Mir, 1987, 344 p. (in Russ.).
- [14] Avramchik O.A., Korotkova E.I., Plotnikov E.V., Lukina A.N., Karbainov Y.A. *J. Pharm. Biomed. Anal*, **2005**, 1149-1154. (in Eng.).
- [15] Plotnikov E, Korotkova E, Voronova O, Dorozhko E, Bohan N, Plotnikov S. *Physiology and pharmacology*, **2015**, 107-113. (in Eng.).

4-ЦИТИЗИНИЛ-4-ОКСОБУТАН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СИНТЕЗІ, ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ АНТИОКСИДАНТТЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

О.А. Нүркенов¹, А.М. Газалиев², Т.М. Сейілханов³, А.Е. Әрінова¹, С.К. Кәбиева²,
С.Д. Фазылов¹, А.Т. Тәкібаева², А.А. Бәкібаев⁴, О.А. Воронова⁵, Е.В. Плотников⁵

¹ҚР органикалық синтез және көмір химия институты, қ. Қарағанды, Қазақстан;

²Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, қ. Қарағанды, Қазақстан;

³Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, қ. Көкшетау, Қазақстан;

⁴Томск мемлекеттік университеті, қ. Томск, Ресей;

⁵Томск политехникалық университеті, қ. Томск, Ресей

Ключевые слова: цитизин алкалоиды, 4-цитизинил-4-оксобутан қышқылы, антиоксиданттық белсенділік, вольтамперометрия, оттегіні электрототықсыздандыру.

Түйіндемe. Мақалада 4-цитизинил-4-оксобутан қышқылын синтездеу мен біркелістікті (¹H және ¹³C) және екікелістікті (COSY, HMQC) ЯМР спектрлері толық қарастырылды. Янтар ангидридi мен цитизинді әрекеттестіру реакциясын реагенттердің 1:1 қатынасында, 50-60°C температура аралығында, диоксан ортасында, 2 сағат ішінде жүргізілді. Реакция оксолан циклі ашылуы арқылы жүріп, дикарбон қышқылының моноамиды түзілетіндігі көрсетілді. Өртүрлі концентрацияларда синтезделген 4-цитизинил-4-оксобутан қышқылының оттегінің электрототықсыздандыру процессіндегі әсері зерттелді. Бағалау әдісі ретінде қорғасын-кабатты электродта катодтық вольтамперометрия қолданылды. Келтірілген әдісте антиоксиданттық белсенділік белгілі уақытта антиоксидантпен бейтараптандырылған оттегінің белсенді формаларының санын көрсетті. 4-цитизинил-4-оксобутан қышқылының сулы ерітіндісі антиоксиданттық белсенділікті кең ауқымды концентрацияда көрінетіндігі анықталды.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 120 – 124

UDC 546 =111

METHODOLOGICAL ASPECTS OF TEACHING CHEMISTRY IN ENGLISH LANGUAGE IN THE 8th GRADE

Z.A. Saduakassova, G.E. Abylkassova

S. Amanzholov East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan
zairash75@mail.ru, Abylkassova@mail.ru,

Keywords: chemistry, English, multi-language, methods, terminology, lesson plan.

Abstract. The article describes the most important nowadays problem of multi-language. One of the main problems of the educational system is to know several languages, using them in everyday life and developing intellectual personality and also studying natural sciences in English language- the language of international communication and necessity for their future profession. In this article the method of teaching «chemistry» subject in the 8th grade in English language is presented. Themes and content were taken from the textbook of the 8th grade. Lingual knowledge were taken into account and terminology and rules in English language were given at every lesson

Scientific–methodical work reflects the development of chemistry lessons in English. Also the ways of learning new words and chemical knowledge with the help of different teaching methods were shown. Traditional and laboratory practical lessons, also terminology and basic concepts are given in English and tabulated.

ӘОЖ 546 =111

8 СЫНЫПТА ХИМИЯНЫ АҒЫЛШЫН ТІЛІНДЕ ОҚЫТУДЫҢ ӘДІСТЕМЕЛІК ЖАҚТАРЫ

З.А. Садуақасова, Г.Е. Абылкасова

С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан Мемлекеттік Университеті

Түйін сөздер: химия, ағылшын тілі, көптілділік, әдіс-тәсілдер, термин сөздер, сабақ жоспары.

Аннотация. Мақалада қазіргі кездегі кезек күттірмейтін мәселелердің бірі көптілділік жайлы жазылған. Келешек ұрпақты интеллектуалды тұлға етіп дамыту, көп тілді меңгерту – білім беру жүйесінің өзекті мәселесі. *Жаратылыстану пәндерін ағылшын тілінде оқыту – дүниежүзілік қатынас тілін меңгерту, шәкірттердің болашақ мамандықтарына қажеттілігі жайлы жазылған.* Орта білім беретін мектептерде жаратылыстану пәндерін ағылшын тілінде берудің әдістемелігі, 8 сыныптың бейорганикалық химия пәнін ағылшын тілінде оқыту күнтізбелік-тақырыптық жоспары көрсетілді. *Күнтізбелік жоспар тақырыбы мен мазмұны орта мектептің 8 сынып оқулығына сүйеніп жасалды, онда оқушылардың тілдік білімдері ескерілді.* Әр сабақ барысында химия пәнінен меңгеруге тиіс термин сөздер және ережелер ағылшын тілінде берілді. Ғылыми-әдістемелік жұмыс жаңа технологияларды қолдана отырып ағылшын тілінде химия пәнінен сабақ жоспарын құрудың тәжірибесін көрсетеді. *Сабақ барысында қолданылатын әртүрлі әдіс-тәсілдер арқылы жаңа сөздерді меңгеру және химиялық білімді жетілдіру жолдары көрсетілген.* Дәстүрлі

сабақтар, зертханалық тәжірибелік сабақтар, сондай-ақ, терминдер мен негізгі ұғымдар ағылшын тілінде беріледі және тақырыптар кестеде берілген.

Қазіргі таңда Қазақстан қоғамының әлеуметтік-экономикалық, рухани қалыптасуының жаңа міндеттерін іс жүзінде асыруға дайын жас ұрпақты тәрбиелеудің негізгі факторларының бірі – мектепте көптілді білім беруді жолға қою болып табылады. Келешек ұрпақты интеллектуалды тұлға етіп дамыту, көптілді меңгерту – білім беру жүйесінің өзекті мәселесі. Қоғамның бүгінгі әлеуметтік тапсырысы – жаратылыстану-математикалық, химия-биологиялық пәндер бойынша ғылыми дайындықтың әлдеқайда жоғары деңгейін қамтамасыз ету; сонымен қатар білім беруде осы бағыттағы пәндерді ағылшын тілінде оқытуды жүзеге асыру. Уақыт талабына байланысты XXI ғасырда Қазақстандықтар мемлекеттік немесе жеке бас істер барысында халықаралық қатынастар жасайды. Бұл саяси, экономикалық және техникалық байланыстар болуы мүмкін Жаратылыстану пәндерін ағылшын тілінде оқытудағы мақсат-ғылым мен технология саласында жарысу, артта қалмау. Сапалы аудармалар жасап, мемлекетке білім мен технология жаңалықтарын енгізу де – шет тілін білудің жемісі. Демек, жартылыстану пәндерін ағылшын тілінде оқыту – дүниежүзілік қатынас тілін меңгерту – Қазақстан мемлекетінің болашағы мен жастары үшін пайдалы. Шәкірттердің болашақ мамандықтарына жол сілтеп, тілге деген қызығушылығы артады. Тілді игеру оқушының таңдап алған мамандық бағытында, өзіне қажетті ақпарат көздерін іздеп, тауып кәсіби қажеттілігіне жарататын тиімді құрал ретінде қаралады [1].

Биылғы жылы Ы.Алтынсарин атындағы Ұлттық білім академиясында орта білім беру саласындағы лингводидактикалық мәселелерді шешу бойынша жүйелі жұмыс басталды және Қазақстанның оқу ұйымдарында көптілділікті дамытудың ғылыми тұжырымдамасы әзірленуде. Бұл мектептерде мазмұны бірыңғай тақырыптық-сөздік негізбен сипатталатын элективті курс, оған үш не төрт тілден белгілі бір тақырыпта қолданылатын лексикалық-грамматикалық материал іріктеліп алынады, тілдік емес пәндерді ерекше технология бойынша екі және үш тілде оқытуды ұйымдастыру, мазмұны тақырыптық тілдік негізді сипаттайтын қосымша элективті курстарды енгізу – мектепте көптілділікті дамытудың сыртқы шарттары болып табылады [2].

Көптілді білім беру сатылай мемлекеттік стандартта жазылғандай сатылай іске асуы керек. Соңғы 2-3 жылда жалпы білім беретін орта мектептерде тілдік емес пәндерді ағылшын тілінде оқыту қолға алынып жатыр. Ал Назарбаев зияткерлік мектептеріндегі жағдай көш ілгері, онда тілдік емес пәндерді «team teaching» әдісі арқылы береді.

Көптілді білім берудің мақсаты: тез өзгермелі заманда бәсекеге түсе алатын көптілді тұлғаны қалыптастыру, ғылым мен техника тілін түсінетін сапалы маман тәрбиелеу, өздігінен дамуға, өздігінен жетілуге қабілетті, құзыретті болуға бағдарлау [3]. Осыны негізге ала отырып Өскемен қаласы №3 мектеп-гимназиясында 8-сыныпта бейорганикалық химия сабағын ағылшын тілінде берудің бағдарламасы әзірленді. Бағдарлама бойынша осы сыныпта өтетін тақырыптардың ағылшын тіліндегі лексикалық минимумдары өтіледі. Оқушы химия пәнінен өз ана тілінде алған білімін ағылшын тілінде де қайталайды. Бұл жерде берілген материалды түсіну үшін оқушының тілдік білімі көп әсер етеді. Ұсынылып отырған авторлық бағдарламада 8-сыныпта химия пәнінен өтілетін тақырыптар қамтылды және әр сабақта өтілетін термин сөздердің ағылшын тіліндегі баламасы берілді.

Бағдарлама мақсаты: оқушыларының тілдік деңгейін ескере отырып, химия пәнін ағылшын тілдерінде оқыту, оқушылардың химия, ағылшын тілінен білімдерін тереңдету, алған білімін болашақ мамандығының қажеттілігіне жарату, өз бетімен жаңа ақпарат көздерін тауып, өз іс тәжірибесіне пайдалануға үйрету.

Міндеттері:

- Пән бойынша термин сөздермен танысу, сөздік қорды байыту
- Грамматикалық құрылымдарды меңгеру
- Ғылыми көпшілік мәтіндерді оқып, ана тіліне аудару
- Таңдап алған тақырып бойынша ауызша хабарлама жасау

Кесте-1[4]

№	Theme	hour	Content	time
1	Introduction Chemistry	1	substance, science, conversion, property	
2	Safety in laboratory	1	safety, experiment, chemical reagent, chemical vessels, tripod, alcoholic lamp	
3	Substance, mixture	1	Mixture, admixture, homogeneous, heterogeneous, technically pure, sulfur, iron	
4	Atom molecule theory	1	Atom, molecule, theory, the law of conservation of mass	
5	Chemical elements	1	Hydrogen, nitrogen, carbon, zinc, lead	
6	Chemical elements	1	Bromine, fluorine, halogen chlorine, iodine, potassium, sodium, barium	
7	Simple substances	1	Decompose, simple substance sugar, carbon, iron, sulfur, copper, oxygen, hydrogen	
8	Complex substance	1	complex substances, non-degradable	
9	Review	1	Names of chemical elements	
10	Physical phenomenon	1	A phenomenon in which the substance is not converted into another, changing only their physical state or form. Examples: melting wax, boiling and evaporation of water, melting of snow	
11	Chemical phenomenon	1	Phenomena in which the substances formed from one or more new substances. Examples: starch charring, burning wood, rusting iron, souring milk, rotting leaves. volcanic eruption, rotting leaves in autumn, fog formation, ice melting, melting metal	
12	Chemical formula	1	The chemical formula, composition of the material, signs and indices.	
13	The law of constancy	1	Law of constancy, determining mass fraction of the element in the material.	
14	Valency	1	molecule of water, hydrogen atoms, oxygen atom, graphic formula define the valence	
15	Valency	1	the value of its valence - II (oxygen has a constant valence); multiplying, valence, divide, total number, phosphorus atoms	
16	Review	1	Practical work	
17	Chemical reactions	1	Chemical, reaction, products, equation coefficients	
18	Chemical reactions	1	algorithm of drawing up the chemical reaction equation: writing the starting materials of the formula. Arrange the coefficients.	
19	The structure of the electron shells of atoms	1	electron shell, energy, level	
20	Chemical elements	1	A certain kind of atoms called a chemical element. Each element has its own name and symbol. The names and symbols of all the chemical elements in the periodic table are given. Chemical elements can be metallic and non-metallic properties.	
21	D.I.Mendeleev's Periodic Law	1	D.I. Mendeleev, approaches, constructing the elements. atomic weight, place element in the system, determined taking into account the valence and properties of the element.	
22	The Periodic Table of Elements	1	Period, row, vertical columns, sequence number, the main and secondary subgroups	
23	Air	1	The air - gas mixture. One of the components of air is oxygen. Combustion - the interaction of substances with oxygen produces heat and light.	
24	Oxygen	1	Oxygen - colorless gas, tasteless, slightly soluble in water. Boiling liquid oxygen -183 C, the melting point of the solid oxygen -219 C. Oxygen supports combustion and respiration.	
25	Oxides	1	An oxide is a chemical compound that contains at least one oxygen atom and one other element in its chemical formula.	
26	Oxides	1	Oxygen reacts with alkali metals to form oxides, peroxides (O ₂ -2) or super oxides (O ₂ -). Hydrocarbon combustion affords the two principal carbon oxides: carbon monoxide and carbon dioxide.	
27	Review	1	Practical work	
28	Hydrogen	1	The name "hydrogen" comes from the Greek. the words "Gidor" - water and "gene" - born, ie "Giving birth to water." Hydrogen is the most abundant chemical element in the universe, because it is mainly composed of the star..	
29	Chemical properties of hydrogen	1	Simple stuff, hydrogen has the formula H ₂ . This gaseous, tasteless and odorless, slightly soluble in water. The boiling point of hydrogen -253 ° C. Hydrogen - the lightest of all gases, it is 14.5 times lighter than air.	

30	Water	1	Water - the most common substance on earth. The surface of the earth covered by water to 3/4, in fairly large amounts of water in the atmosphere, as well as in the crust. Water - the only substance that occurs on Earth in three states: solid (ice), liquid and gas	
31	Properties of water	1	Water can react with active metal substitution. For example, calcium reacts with water to form calcium hydroxide and hydrogen. In this reaction, a large amount of heat.	
32	Solution	1	Signs of the solution: 1) the solution comprises two or more components, 2) solution - a homogeneous system in which no boundary substances. The solution may be formed not only by mixing the liquid and solid. Some liquid also can form a solution. For example, acetone and water - soluble two liquids in each other, with their stirring is not visible interface.	
33	Water purification	1	Water from natural sources are not always suitable for drinking and even industrial processes. Therefore it is purified. Drinking water should not contain undissolved impurities and pathogenic microorganisms. First, water from rivers, lakes and ponds defend in special pools, and filtered through a layer of sand. Then treated with chlorine, and sometimes ozone or ultraviolet light to destroy microorganisms.	
34	Review	1	Practical work	

Күтілетін нәтиже: оқушылар пән бойынша термин сөздермен таныса отырып, грамматикалық құрылымдарды пайдаланып, химияның негізгі ұғымдарын ағылшын тілінде жеткізе алады, берілген мәтіндерді түсініп аударуға алады, ауызша хабарлама жасай алады.

Қазіргі оқытудағы жаңашылдық топтық жұмысты ұйымдастыра отырып жағымды орта қалыптастыру, оқушының сабаққа қызығушылығын арттыру болғандықтан үнемі осы жұмыс түрі қолданылады [5]. Бейорганикалық химияны ағылшын тілінде оқыту барысында әртүрлі интерактивті әдіс-тәсілдер қолдану сабақтың тиімділігін арттырады. Сабақ барысында оқушылар топтық жұмыстарға жақсы қатысады, өзара бір-біріне көмектеседі. Химия пәнін оқығанда химия тілі негізінен халықаралық атаулардан тұратындықтан оқушыларға химиялық элементтердің, химиялық ыдыстардың, құрал-жабдықтардың атауын жаттау оңайырақ болады, ал оқушы өзінің білгенін сезсе қызығушылығы оянып, сабақта белсенділігі артады. Мысалы: пробирка-Test tube (ағыл: to test – тексеру, tube – түтік), сүзгі-фильтр -filter, элемент / element, атом / atom, формула / formula, реакция / reaction, диссоциация / dissociation, нейтралдау / neutralization, хлор / chlorine, йод / iodine. Оқушының элементтерді және олардың реттік санын білу дағдысын қалыптастыруда әртүрлі әдіс-тәсілдерді қолдануға болады. Мысалы: «химиялық элемент» тақырыбын өткенде «ауыстыру» әдісін қолданған тиімді: Оқушы берілген тапсырманы оқып химиялық элемент таңбасы мен атом санын жазады. Hydrogen is the chemical element with atomic number 1. Oxygen is the chemical element with atomic number 8. Oxygen means "I bring forth acid", as it was believed to be an essential component of acids. Sulfur means "yellow". Chlorine (from Greek chorus) means "yellowish green" or "greenish yellow", because of the color of the gas. Химиялық реакция теңдеуін жазу кезінде оқушылар заттардың атын, формуласын, санын қою дағдысын қалыптастыруда жазбаша берілген тапсырманы формулаға айландыру алған білімін жүйелеуге тиімді [6].

Мысалы:

1. carbon + oxygen → carbon (IV) oxide
2. phosphorus + chlorine → фосфор хлориді (V)
3. sulfur (VI) oxide + water → sulfuric acid
4. sulfuric acid + iron → темір сульфаты (II) + hydrogen
5. магний гидроксиді → magnesium oxide + ...
6. азот қышқылы + iron (III) oxide → ... + ...

Оқушыларға топта ана тілінде берілген қарапайым ережелерді жүйелі аударуға да тапсырмалар беріледі. Аударма кезінде негізгі мағына беретін бөліктің баламасын табу арқылы оқушылардың аудармашылық дағдысы қалыптасады.

Кейбір өз ана тілінде түсінуге қиын тақырыптарды интернет ресурстарды пайдаланып, бейнефильм арқылы түсіну оқушылардың сол тақырыпты тереңірек түсінуіне жағдай жасайды. Оқушы тек тақырыпты түсініп қоймай, оны қарапайым ағылшын тілінде мазмұндау арқылы тілдік білімі молаяды [7].

	<i>All living organisms need water. Since water constitutes the majority of the body of a living organism, all reactions occurring in the cells of living organisms take place in one or another kind of water solution. Pure water is an odorless, tasteless, and colorless liquid.</i>
Ауа-	The air - gas mixture. One of the components of air is oxygen.
Су-	Water - the most common substance on the Earth

Химия пәнін ағылшын тілінде оқыту оқушылардың тек қана сөздік қорын байытып қоймай, олардың химия пәні бойынша жалпы түсінік қалыптасуына жаңалық ашу, зерттеулер жүргізу, білімін тереңдетуге септігін тигізеді. Ағылшын тіліндегі бейнефильмдер оқушыны өз бетімен ізденуге, танымдық және шығармашылық икемділіктерін дамытуға бағыттайды. Пән бойынша алған білімі өмірге деген қажеттілігін қанағаттандыру мақсатында меңгерілуі қажет екендігін оқушы ұғады. Ағылшын тілі бойынша оқушының сөздік қоры толығады, сөйлеу дағдысы қалыптасады. Сабақ барысында қосымша берілетін терминдер сөздігі оқушының сөз қорын қалыптастыруда өз көмегін тигізеді деген сенімдеміз.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Қазақстан Республикасында білім беруді дамытудың 2011-2020 жылдарға арналған мемлекеттік бағдарламасы, 2011.
- [2] Ы.Алтынсарин атындағы Ұлттық білім беру академиясы, МСТ, 2013ж.
- [3] Жаминова Р.Ж. Модульдік оқыту технологиясын қолдана балалардың тілдік құзыреттілігін қалыптастыру. // Мұғалімнің кәсіби дамуы: дәстүрлері мен өзгерістер. II халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференция. Астана-2012 ж.
- [4] Химия оқулығы. Нұрахметов.Н.Н Сарманова К.М ЖексенбинаК.А
- [5] Мұғалімге арналған нұсқаулық / үшінші негізгі деңгей/.
- [6] Химия оқулығы Zambak баспасы
- [7] The world of chemistry. -2006. Кутепова М.М

REFERENCES

- [1] Қазақстан Respublikasynda bilim berudi damytudyң 2011-2020 zhyldarға арналған мемлекеттік бардарламасы, 2011.
- [2] Y.Altynsarin atyndarғы Ұlttyқ bilim beru akademijasy, MST, 2013zh.
- [3] Zhaminova R.Zh. Modul'dik oqytu tehnologijasyн қолдана балалардың тildik құзыретtiligin қалыптастыру. // Мұғалimнің кәсibi дамuy: дәстүрleri мен өзгерister. II halyқаралық ғылыми-тәzhiribelik konferenciya. Astana-2012 zh.
- [4] Himija oқulyғы. Nұrahmetov.N.N Sarmanova K.M ZheksenbinaK.A
- [5] Mұғalimge арналған нұсқаулық / үшінshi negizgi deңgej/.
- [6] Himija oқulyғы Zambak baspasy
- [7] The world of chemistry. -2006. Kutepova M.M

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРЕПОДАВАНИЯ ПРЕДМЕТА ХИМИИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ В 8 КЛАССЕ

З.А. Садуақасова, Г.Е. Абылкасова

Восточно Казахстанский Государственный Университет имени С. Аманжолова

Ключевые слова: химия, английский язык, полиязычия, методы, терминология, разработка урока.

Аннотация. В статье рассмотрена актуальная на сегодняшний день проблема полиязычия. Одной из основных задач системы образования является знание нескольких языков, использование их в повседневной жизни и развитие интеллектуальной личности. А также изучение естественных наук на английском языке – языке международного общения, о необходимости языка для их будущей профессии.

В данной статье представлены методика преподавания предмета неорганической химии в 8-ом классе на английском языке и календарное планирование. Темы и содержание календарного планирования были взяты из учебника для 8 класса общеобразовательной школы. Были учтены языковые знания учащихся. На каждом уроке были даны терминологии и правила на английском языке. Научно-методическая работа отражает опыт по разработке уроков химии на английском языке. А также были показаны пути освоение новых слов и химических знаний путем различных методов обучения. Традиционные, лабораторно-практические уроки, а также термины и понятия даются на английском языке и сведены в таблицы.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 125 – 134

UDC 665.6+66.097+541.128:665.658.2+665.654.2+
665.664.4+661.183.6+66.095.217+66.095.253.7**SYNTHESIS OF CATALYSTS FOR THE HYDROGENATION
OF AROMATIC HYDROCARBONS AND GASOLINE FRACTIONS
AT ELEVATED PRESSURE****L.R.Sassykova^{1,2}, M.Kalykhberdyev¹, N.A.Zhumabai², Zh.B.Bekisanova³, A.T.Massenova^{1,2}**¹ JSC «D. V. Sokolsky Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry», Almaty;² al-Farabi Kazakh National University, Almaty;³ Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almatye-mail: larissa.rav@mail.ru**Key words:** catalysts, hydrogenation, an autoclave, gasoline, aromatic hydrocarbons, aromatic ring.

Abstract. The aim of the work was to study the process of the hydrogenation of the aromatic ring in the aromatic hydrocarbons and gasoline fractions at elevated hydrogen pressure. The liquid phase hydrogenation was carried out in the kinetic installation of high pressure (KIHP) and in an autoclave - apparatus for carrying out of the processes at elevated pressure with heating of «Amar Equipment Ltd» firm. The mono- and bimetallic catalysts based on platinum group metals supported on various carriers were synthesized. It has been investigated the hydrogenation of aromatic hydrocarbons - benzene, ethylbenzene, cumene to cyclohexane, ethyl cyclohexane and iso-propyl-cyclohexane, respectively. The reactions were studied at different hydrogen pressures and temperatures, as in the solvents (alcohols, hexane) as in the absence of the solvents. It is found that the Rh-Pt-catalysts supported on γ -Al₂O₃ are the most active catalysts in this process. The reaction rate and selectivity of the catalysts decreases in the order: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh. At Ru-catalysts occurs incomplete recovery of benzene to cyclohexene (15%), the cyclohexane yield is not more than 35-40%. The reaction rate is decreased with the complication of the structure of compounds in the order: benzene >> ethylbenzene >> cumene which is confirmed with the literature data. It has been studied the hydrogenation of two gasoline fractions of LLP "Atyrau Refinery" (stable catalysate LG with 0.37% of benzene, straight-run gasoline ABT with 3.18% of benzene) at various pressures and temperatures of the process. The technological parameters of the process of hydrodearomatization are worked out. Data on the group composition of the organic substances in gasolines show that after the catalytic hydrogenation the benzene is absent, the content of aromatic compounds decreased from 32.5 to 55.12% (wt.). The content of olefins is reduced from 0.23 to 0.11% (wt.) and paraffins content is decreased from 12.41 to 11.99% (wt). It is shown by the results of the analysis that the octane number of gasoline fractions is not changed after catalytic hydrogenation.

УДК 665.6+66.097+541.128:665.658.2+665.654.2+
665.664.4+661.183.6+66.095.217+66.095.253.7**СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ
ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ****Л.Р.Сасыкова^{1,2}, М.К.Калыкбердиев¹, Н. А. Жумабай²,
Ж. Б. Бекисанова³, А.Т.Масенова^{1,2}**¹АО «Институт топлива, органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;²Казакский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;³Казакский Национальный исследовательский технический университет им.К.И.Сатпаева, Алматы,
Казахстан

Ключевые слова: катализаторы, гидрирование, автоклав, бензин, ароматические углеводороды, ароматическое кольцо.

Аннотация. Целью работы являлось исследование процесса гидрирования ароматического кольца в ароматических углеводородах и бензиновых фракциях при повышенном давлении водорода. Жидкофазную гидрогенизацию проводили на кинетической установке высокого давления (КУВД) и в автоклаве - аппарате для проведения процессов при повышенном давлении с нагревом фирмы «Amag Equipment Ltd». Синтезированы моно- и биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенные на различные носители. Изучено гидрирование ароматических углеводородов - бензола, этилбензола, кумола до циклогексана, этилциклогексана и изо-пропил-циклогексана, соответственно. Реакции исследованы при различных давлениях водорода и температурах, как в растворителях (спирты, гексан), так и в отсутствие растворителя. Установлено, что Rh-Pt-катализаторы, нанесенные на γ -Al₂O₃, наиболее активные катализаторы в данном процессе. Скорость реакции и селективность катализаторов снижается в ряду: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh. На Ru-катализаторах происходит неполное восстановление бензола до циклогексана (15%), выход циклогексана – не выше 35-40%. Скорость реакции снижается с усложнением структуры соединений в ряду: бензол>> этилбензол> кумол, что согласуется с литературными данными. Изучено гидрирование двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» (Стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АВТ – 3,18%) при различных давлениях и температурах процесса. Отработаны технологические параметры процесса гидродеароматизации. Данные по групповому составу органических веществ в бензинах показывают, что после каталитического гидрирования бензол отсутствует, содержание ароматических соединений уменьшилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс). Октановое число бензиновых фракций, как показывают результаты анализа, не изменяется после каталитического гидрирования.

Введение

Известно, что 85-90% бензола, поступающего в атмосферу, выбрасывается автотранспортом [1-3]. Бензол, как и другие ароматические углеводороды, является причиной образования бензапирена, имеющего высокую канцерогенную активность. Нормы по содержанию ароматических углеводородов в автомобильных бензинах от года к году ужесточаются. Так, согласно требования "Евро-4", содержание ароматических углеводородов в бензинах не должно превышать 35 % об., и в частности, бензола - не более 1% об. Современные требования к экологическим свойствам автомобильных бензинов вызывают необходимость увеличения производства неароматических высокооктановых компонентов путем разработки новых технологических процессов и эффективных катализаторов. Процесс гидрирования ароматических углеводородов очень важен для реакций нефтехимического синтеза и производства экологически чистых топлив [4-8]. Метод каталитического гидрирования (гидродеароматизация), который заключается в гидрировании прямогонных бензиновых дистиллятов в присутствии эффективных катализаторов, обеспечивающих гидрирование бензола и полициклических ароматических углеводородов - это один из перспективных и актуальных методов улучшения эксплуатационных свойств топлив. Анализ литературы [9-13] показывает, что гидрированию бензинов посвящено очень небольшое число работ. Перспективными являются исследования по синтезу каталитических систем с высокой активностью и селективностью, позволяющими проводить процесс с невысоким содержанием катализатора по отношению к весу гидрируемого соединения с возможностью многократного использования катализатора в реакции.

Цель настоящего исследования - синтез и испытание высокоэффективных катализаторов для гидрирования ароматических углеводородов и бензиновых фракций ТОО АНПЗ при повышенном давлении водорода. В работе применяли нанесенные катализаторы на основе металлов VIII-группы. Образцы катализаторов синтезировали с различным атомным соотношением металлов от 9:1 до 1:9 ($\Sigma Me =$ от 0,5 до 8 мас.%). Для этого готовили водные растворы солей металлов 8 группы (PdCl₂, RhCl₃·3H₂O, H₂PtCl₆·6H₂O, RuOHCl₃) с варьированием концентрации от 0,5 до 8 %. Растворы соответствующих соединений были нанесены адсорбционным методом на подготовленные носители путем медленного прикапывания из капельной воронки. Для образцов состава Pd-Pt также использовали 2%-ный раствор Na₂CO₃. Прикапывание раствора соды проводили после прекращения пропитывания носителя растворами соединений, содержащими активный компонент. Раствор соды прикапывали в стакан с носителем и раствором активного компонента до достижения среды раствора pH=8 (контроль по универсальному индикатору). При приготовлении биметаллических катализаторов на носитель наносили путем прикапывания смесь

водных растворов двух металлов. Сушку катализаторов в заданном температурном режиме проводили в сушильном шкафу. Некоторые образцы катализаторов восстанавливали в токе водорода при 200°C в кварцевой печи. Если во время восстановления были замечены даже незначительные количества HCl, повторяли процедуру промывки катализатора от ионов Cl. Приготовленные катализаторы охлаждали до комнатной температуры и помещали в бюксы. Бюксы с катализаторами хранили в эксикаторах. Перед каждым опытом катализаторы в условиях, необходимых для проведения опыта, в среде растворителя восстанавливали водородом в течение 30 мин.

Жидкофазную гидрогенизацию ароматического кольца в углеводородах и бензиновых фракциях проводили при повышенном давлении водорода на кинетической установке высокого давления (КУВД) и в автоклаве - аппарате для проведения процессов при повышенном давлении с нагревом фирмы «Amar Equipment Ltd» [14] Эксперимент и анализ исходных соединений и продуктов гидрирования проводили по методике, разработанной ранее в лаборатории [15].

Для качественного и количественного анализа исходных соединений и продуктов реакции использовали:

1. Метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).
2. Йодометрическое титрование
3. Метод анилиновой точки



Рисунок 1 – Электрическая панель управления автоклава Amar Equipments Pvt. Ltd

Основной частью КУВД является усовершенствованный автоклав Вишневого из титана ВТ-3 с общим объемом 60 мл [13]. Загрузка веществ для реакции, катализатора и растворителя проводится через верхний штуцер, а взятие проб на анализ и выгрузка конечных продуктов- через выходное отверстие снизу. Определение объема водорода, потраченного на гидрогенизацию проводится через измерительную бюретку: подсчет проводится по изменению столба жидкости (воды), залитой в бюретку и в уравнильный сосуд. Уравнильный сосуд используется в КУВД как буферная емкость для жидкости при измерениях расхода водорода в ходе гидрирования. В настоящем исследовании отработана методика работы на автоклаве Amar Equipments Pvt. Ltd при гидрировании как небольших, так и укрупненных партий сырья. При работе с автоклавом фирмы Amar Equipments Pvt. Ltd были некоторые особенности, которые отличали его от автоклава Вишневого. Так, например, для размещения реагентов в этот автоклав необходимо было откручивать и снимать верхнюю часть аппарата с двигателем. Панель управления автоклава Amar

Equipments Pvt. Ltd (рис.1) соединена с встроенной в ноутбук программой (ноутбук поставляется в комплектации). Программа позволяет легко регулировать параметры процесса (скорость перемешивания, температуру, давление водорода. В случае отклонения от настроенных параметров звучит сигнал предупреждения. При работе с автоклавом необходимо было основательно закручивать и зажимать все соединения установки, так как в противном случае была возможна вибрация всей установки в помещении, ощущаемая на полу.

Во время работы этого автоклава при накоплении давления до определенного значения, срабатывает разрывной диск (рис.2). В этом случае сбрасывается давление и выходит весь газ или пар в атмосферу. Автоклав имеет крышку безопасности, чтобы предотвратить поломку аппарата или частей автоклава для безопасного сброса давления в случае случайного или необычно высокого давления.



Рисунок 2 – Крышка безопасности и Разрывной диск автоклава Amar Equipments Pvt. Ltd

Результаты опытов по восстановлению углеводородов и бензиновых фракций оформляли в виде кривых по прямоугольной системе координат, где по оси абсцисс откладывали продолжительность опыта в мин. (τ), по оси ординат - объем поглощенного водорода в см^3 .

При выполнении работы использовали хроматографически чистые, подготовленные перегонкой в вакууме углеводороды - бензол, этилбензол, кумол до соответствующих циклогексана, этилциклогексана и изо-пропилциклогексана. Физико-химические показатели исходных соединений соответствовали справочным [16]. Гидрирование ароматических углеводородов проводилось с целью определения оптимальных катализаторов и наилучших условий процесса. В работе также изучено гидрирование бензинов двух марок: Стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АВТ – 3,18%), полученные из ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». Реакции проводили с электролитическим водородом из баллона (99,8%), для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применяли гелий (99,992 %) из баллона. В качестве растворителей использовали спирты и гексан марки "хч". В работе проведена отработка оптимальных условий синтеза и активных катализаторов. Опыты проводились в интервале температур 20-100 $^{\circ}\text{C}$ и давлений водорода 0,5-6,0 МПа, количество катализатора - 2-5% от массы гидрируемого соединения.

Установлено, что при гидрировании ароматических углеводородов наиболее активные катализаторы - состава Rh-Pt/ Al_2O_3 . При гидрировании бензола в отсутствие растворителя не требовалось повышение температуры, процесс проводился при 2,8-3,0 МПа. Гидрирование этилбензола протекало как при нагреве системы (не выше 50 $^{\circ}\text{C}$), так и без нагрева реакционной смеси, при давлениях водорода – 3,0-3,3 МПа. В то же время, гидрирование кумола проводилось только при повышенных температурах (от 50 до 70-80 $^{\circ}\text{C}$) и давлениях водорода – 3,2-3,3 МПа. Скорость реакции и каталитическая активность уменьшаются в ряду катализаторов: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh. При этом, катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, оказались более активными и селективными, чем катализаторы, нанесенные на силикагель. Было установлено, что скорость реакции снижается с усложнением структуры соединений в ряду: бензол>> этилбензол> кумол. Эти данные согласуются с литературными данными. Так, согласно [17-19], скорость

процесса гидрирования бензола выше, чем скорость при гидрировании его гомологов. Авторы считают, что причина такой закономерности в наличии ненасыщенных боковых цепей в ароматических углеводородах.

Данные ГЖХ-анализа и ИК-спектроскопии показали высокие выходы целевых продуктов (до 98-99%).

В настоящей работе также исследовано гидрирование бензола на моно- и биметаллических катализаторах в растворителях : спиртах (этанол, изо-пропанол) и гексане. На Ru-катализаторах происходит неполное восстановление бензола до циклогексена (15%), выход циклогексана – не выше 35-40%. С целью определения стабильности катализаторов было проведено многократное восстановление бензола на Pt-Pd(9:1)/Al₂O₃ (рис.3). Первые три навески бензола гидрировались без изменения активности катализатора. С каждой навеской активность катализатора снижалась на 5-10%. Активность катализатора резко снизилась после 7-8 загрузок гидрируемого соединения. Несмотря на этот факт, после отделения реакционного раствора и прибавления свежей порции растворителя активность катализатора вновь увеличилась (кривая 9). Подобные результаты свидетельствуют о хорошей стабильности катализатора, возможности его использования долгое время, а также говорят о легкой регенерации катализаторов. По-видимому, синтезируемые в ходе реакции продукты реакции десорбируются с поверхности и далее освобождают место на поверхности катализатора для очередной навески бензола

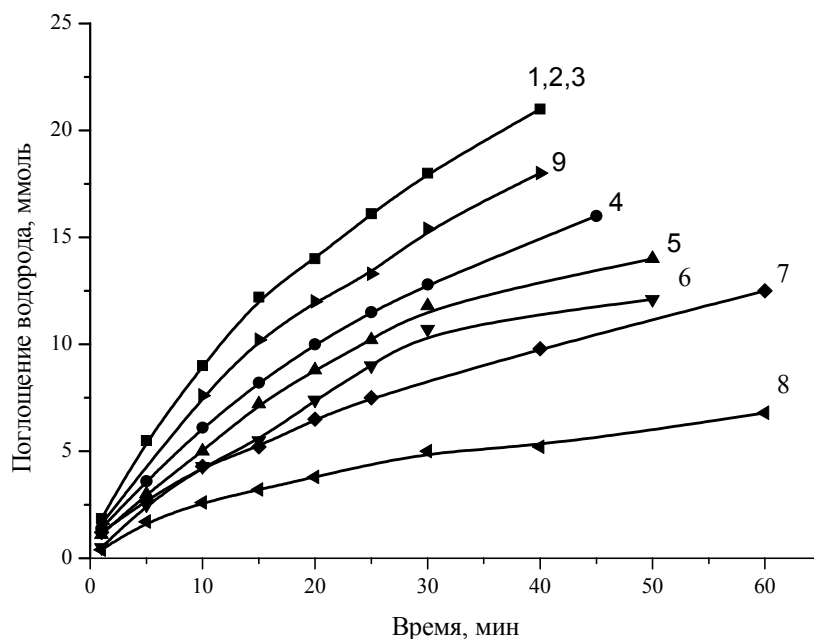


Рисунок 3 – Кинетические кривые восстановления последовательных навесок бензола на Pt-Pd(9:1)/Al₂O₃

Образцы катализаторов гидрирования исследованы физико-химическими методами: электронная микроскопия (растровая и проникающая), БЭТ, порометрия [20]. Удельная площадь поверхности этих катализаторов составляет 175 – 290 м²/г в зависимости от природы активного металла. Добавление второго металла незначительно снижает удельную площадь.

Синтезированные в работе моно- и биметаллические катализаторы были также испытаны в процессе гидрирования (гидродеароматизации) двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» (стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АБТ-3,18%).

В табл.1 представлены данные по количественному и качественному составу исходных бензиновых фракций (согласно данным анализа заводской лаборатории АО "АНПЗ"). Отметим, что по ГЖХ анализу, полученному в настоящей работе, были некоторые отличия (см. табл.2). По этой причине, при сравнении содержания ароматических соединений (в сумме) и бензола после реакции и до реакции, учитывались результаты анализа исходных бензиновых фракций, полученные в настоящей работе.

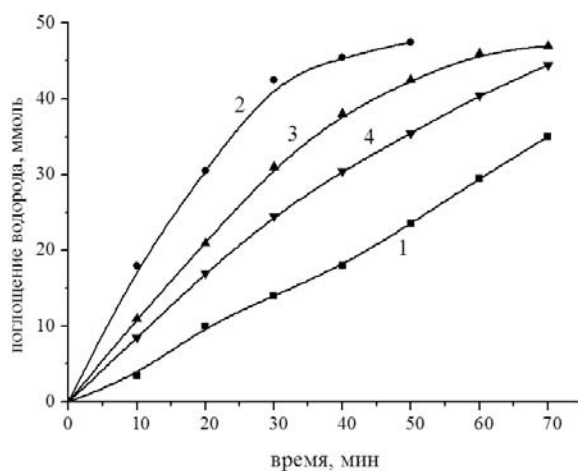
Таблица 1 – Групповой состав углеводородов в исходных бензиновых фракциях (данные заводской лаборатории)

№	Фракция бензина	Содержание углеводородов, % масс./ % объемн.					
		парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	ароматические соединения (сумм.)	бензол
1	Стабильный катализат ЛГ	12,82/ 15,56	26,6/30,56	0,94/1,03	2,35/2,36	57,06/50,24	3,36/ 2,93
2	Прямогонный бензин АВТ	31,74/ 33,76	30,03/ 31,35	0,41/0,42	27,82/ 26,09	9,67/8,03	0,33/0, 35

Таблица 2 – Групповой состав углеводородов в исходных бензиновых фракциях (данные, полученные в данной работе по результатам ГЖХ)

№	Фракция бензина	Содержание углеводородов, % масс./ % объемн.					
		парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	ароматические соединения (сумм.)	бензол
1	Стабильный катализат ЛГ	12,41/ 14,78	30,08/ 34,09	0,23/0,25	2,12/ 2,30	55,12/ 56,76	3,18/ 2,78
2	Прямогонный бензин АВТ	31,98/ 33,83	32,51/ 33,66	0,5/0,52	25,07/ 23,76	9,93/8,21	0,38/ 0,33

В качестве растворителя при гидрировании бензиновых фракций использовали гексан. На рис. 4 показаны результаты гидрирования бензиновой фракции стабильный катализат ЛГ на различных катализаторах при 3,0МПа и комнатной температуре (25°C). Установлено, что на катализаторах состава Rh-Pd и Rh-Pt уже в первые минуты процесса происходит гораздо большее поглощение водорода, чем на катализаторах другого состава. Результаты конечных проб показали, что уменьшилось содержания и бензола, и ароматических соединений (суммарно).



1 – Rh/Al₂O₃, 2 – Pt-Pd (1:1)/Al₂O₃, 3 – Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃, 4 – Rh-Pd/Al₂O₃

Рисунок 4 – Кинетические кривые гидрирования бензиновой фракции Стабильный катализат ЛГ на различных катализаторах в гексане при 3,0МПа без нагрева

На рис.5 приведена типичная хроматограмма бензина после гидрирования, полученная методом ГЖХ с соблюдением условий проведения анализа по ГОСТ Р 52714-2007. Видно, что пик бензола отсутствует. Данные по групповому составу органических веществ в бензинах показывают, что после каталитического гидрирования бензол отсутствует, содержание ароматических соединений уменьшилось с 55,12 до 32,5% (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а

количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенов увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс).

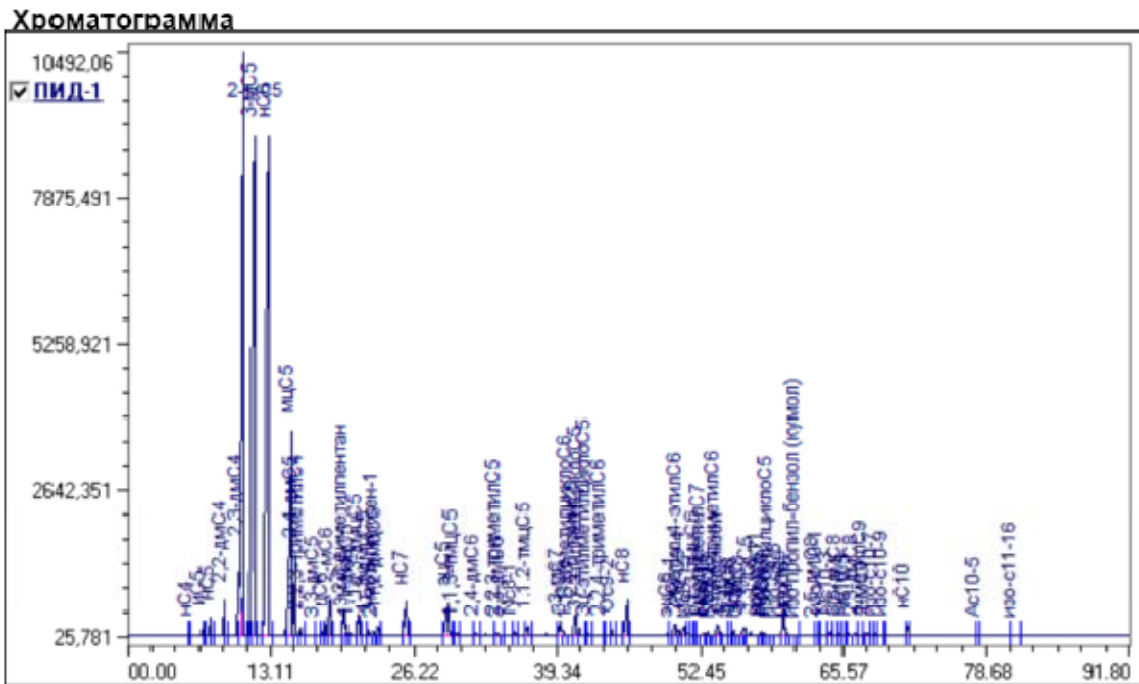


Рисунок 5 – Типичная хроматограмма конечного продукта гидрирования бензиновой фракции

Изучено гидрирование бензиновых фракций при различных давлениях водорода на самом активном и стабильном катализатора - Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃. С увеличением давления реакции время процесса снижается в 2 раза. Бензол с содержанием 0,06% был обнаружен только при давлении 3,0 МПа, при других давлениях водорода отсутствовали следы бензола. В результате гидрирования бензиновых фракций содержание ароматических соединений в конечных пробах было в пределах 32,5 - 34,6%. На рис.6 представлены билогарифмические зависимости скорости реакции гидрирования бензинов от давления водорода. Порядок реакции по водороду, исходя из билогарифмической зависимости скорости от давления к моменту поглощения 1 моля водорода близок к 1.

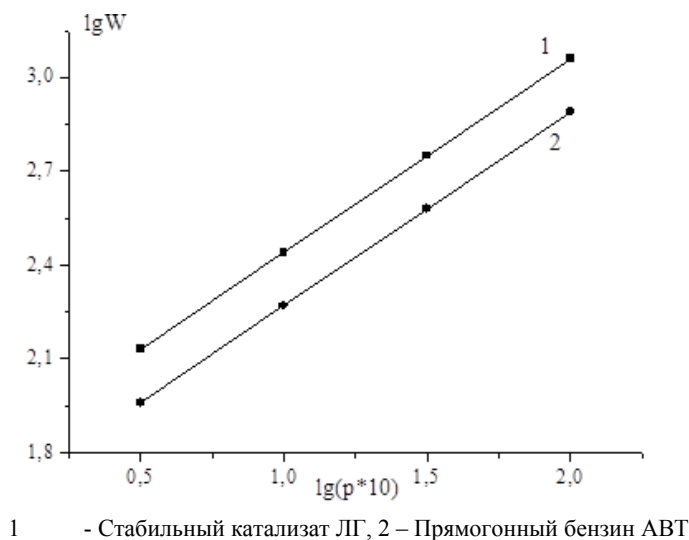


Рисунок 6 – Билогарифмическая зависимость скорости от давления водорода при гидрировании бензиновых фракций

Проведено гидрирование бензиновых фракций на катализаторе состава $Rh-Pt/Al_2O_3$ на укрупненной установке, для отбора необходимого количества продукта гидрирования (гидродеароматизации), до 1000 мл для определения октанового числа бензиновых фракций до и после гидродеароматизации. Бензиновые фракции после реакций их гидрирования были сданы для определения октанового числа в ТОО «Независимый центр Экспертизы Нефтепродуктов ORGANIC». Установлено, что октановое число (по исследовательскому методу) Стабильного катализата после гидрирования не изменилось и равно 94 единицы, октановое число, определенное по моторному методу увеличилось с 82,6 до 82,7. Данные по октановым числам свидетельствуют о том, что процедура гидродеароматизации бензинов не снижает их октанового числа. У фракции прямогонного бензина АВТ октановое число по исследовательскому методу до и после опыта равно 60, а по моторному методу - 50. Таким образом, и для этой фракции также октановое число в результате гидрирования не меняется.

Выводы. В работе изучен процесс гидрирования ароматического кольца в ароматических углеводородах и бензиновых фракциях при повышенном давлении водорода. Синтезированы и испытаны моно- и биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенные различные носители, при гидрировании ароматических углеводородов - бензола, этилбензола, кумола до циклогексана, этилциклогексана и изо-пропил-циклогексана, соответственно. Реакции изучены при различных давлениях водорода и температурах, как в растворителях (спирты, гексан), так и в отсутствие растворителя. Установлено, что $Rh-Pt$ -катализаторы, нанесенные на $\gamma-Al_2O_3$, наиболее активные катализаторы в данном процессе. Скорость реакции и селективность катализаторов снижается в ряду: $Rh-Pt > Rh-Pd > Pd-Ru > Rh$. На Ru -катализаторах происходит неполное восстановление бензола до циклогексана (15%), выход циклогексана – не выше 35-40%. Скорость реакции снижается с усложнением структуры соединений в ряду: бензол >> этилбензол > кумол, что согласуется с литературными данными. Исследовано гидрирование двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» - Стабильный катализат ЛГ и прямогонный бензин АВТ при широком варьировании параметров процесса (давление, температура). Результаты анализа по групповому составу органических соединений в бензиновых фракциях после гидрирования показывают, что после реакции бензол в конечных пробах отсутствует, содержание ароматических соединений снизилось с 55,12 до 32,5 % (масс.). Содержание олефинов снизилось с 0,23 до 0,11% (масс), а содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенов увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс). Проведено гидрирование бензиновых фракций на катализаторе состава $Rh-Pt/Al_2O_3$ на укрупненной установке, для отбора необходимого количества продукта гидрирования (гидродеароматизации), до 1000 мл для определения октанового числа бензиновых фракций до и после гидродеароматизации. Октановое число бензиновых фракций, как показывают результаты анализа в ТОО «Независимый центр Экспертизы Нефтепродуктов ORGANIC», не изменяется после каталитического гидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа.- 2001.- №1.- С.20-29.
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [3] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [4] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts //4-th European Congress on Catalysis. Europacat- IV, Rimini, Italy (Sept.1999). Book of Abstracts, P/028, P.228.
- [5] Nishimura S. Hydrogenation and hydrogenolysis. V. Rhodium-Platinum oxide as a catalyst for the hydrogenation of organic compounds // Bull.chem.soc.Japan.1961.V.34.P.32.
- [6] Blaser H.W., Indolese A., Setnyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for fine chemical synthesis. // J. Mol. Catal. 2001. - V. 173.-P. 3-18.
- [7] Пат. 3649703 США. Гидрогенизация ароматических углеводородов. // Пауш Р.Е. опубл.10.08.1970, РЖХим. – 1973 - Т.1 – П 133.
- [8] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/ Al_2O_3 - B_2O_3 catalyst for aromatic hydrogenation // Appl.Catalysis. A. - 1999. -Vol.185. - P.199-201.

- [9] Юркина О.В., Краев Ю.Л., де Векки А.В. Гидродеароматизация керосиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003.- № 1.- С. 24-26.
- [10] Юркина О.В., Краев Ю.Л. Гидрирование ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов на палладийсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. -2002. - № 11. – С. 8-11.
- [11] Гальперин Л.Б., Федоров А.П., Маслянский Г.Н. и др. Одностадийный процесс гидродеароматизации реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1974 - №11. - С.42.
- [12] Пат. 3824181 США. Термостабильное реактивное топливо // Стауффер Н.С., Титмус Р.А., Мухчи Дж.Р. опубл. 06.08.1973, РЖХим.- 1975. - Т.5. - П220.
- [13] Frolova O.A., Massenova A.T., Sassykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), 2014, 625-634.
- [14] Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М., Башева Ж.Т., Касенова Д.Ш. Синтез селективных катализаторов гидрирования ароматических углеводородов под давлением // Научно-практическая конференция, посвящ. 50-летию Нижнекамского нефтехимического института «Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки» 25 апреля 2014 г., Сборник трудов. / Нижнекамск. -С. 172-174.
- [15] Сасыкова Л.Р. Каталитическое восстановление моно- и динитросоединений ароматического ряда: Дисс. канд.хим.наук.-Алматы.-1996.-С.54-57.
- [16] Рабинович В.А., Хавин З.Я., Краткий химический справочник.-Л.-Химия, 1978.-392с.
- [17] Киперман С.Л., Гайдай Н.А. Исследование кинетики и механизма гетерогенных каталитических реакций в стационарных и нестационарных режимах // Кинетика и катализ.- 1999. -Т.40, № 5.- С.705-720.
- [18] Гайдай Н.А., Гудков Б.С., Алиев Х.Х., Киперман С.Л. Исследование механизма реакции гидрирования бензола на алюмоплатиновом катализаторе методом отклика // Кинетика и катализ.- 1992.- Т.33, № 2.- С.457-461.
- [19] Темкин М.И., Мурзин Д.Ю., Кулькова Н.В. О механизме жидкофазного гидрирования бензольного кольца // Кинетика и катализ.- 1989.- Т.30, № 3.- С. 637-643.
- [20] Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т., Жумабай Н.А., Рахметова К.С.. Гидрирование ароматического кольца в ароматических нитросоединениях, углеводородах и бензинах // Изв.НАН РК, серия химии и технологии, 2016, 1, 64-72

REFERENCES

- [1] Inozemtsev V.L.*Priroda*, **2001**, 1, 20-29 (In Russ.).
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA (In Eng.)
- [3] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, **2006** (In Russ.).
- [4] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts, *4-th European Congress on Catalysis, Europacat- IV*, Rimini, Italy, **1999**, Book of Abstracts, P/028, 228. (In Eng.)
- [5] Nishimura S. Hydrogenation and hydrogenolysis. V. Rhodium-Platinum oxide as a catalyst for the hydrogenation of organic compounds, *Bull.chem.soc.Japan*, **1961**, Vol.34, 32. (In Eng.)
- [6] Blaser H.W., Indolese A., Setnyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for Fine chemical synthesis., *J. Mol. Catal.*, **2001**, Vol. 173, 3-18. (In Eng.)
- [7] U. S. Patent 3649703, Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons, Rausch R. E., Published on 08, **1970**, 10, *Abstract J. Chem.*, **1973**, 1, 133.
- [8] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation, *Appl.Catalysis. A.*, **1999**, Vol.185, P.199-201. (In Eng.)
- [9] Yurkina O.V., Krayev Y.L. and de Vecchi A.V., Hydrodearomatization of Kerosene Fractions, *Refining and Petrochemicals*, **2003**, 1, 24-26 (In Russ.).
- [10] Yurkina O.V. and Krayev Y.L. Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons of Middle Oil Distillates by Palladium Containing Catalysts, *Refining and Petrochemicals*, **2002**, 11, 8-11. (In Russ.).
- [11] Galperin L.B., Fedorov A.P., Maslyansky G.N. et al., Single-Stage Process of Hydrodearomatization of Jet Fuels, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, **1974**, 1, 42. (In Russ.).
- [12] U. S. Patent 3824181, Thermally Stable Jet Fuel, N. S. Stauffer, R. A. Titmus, J. R. Muhchi, Published on 08, **1973**, 06, *Abstract J. Chem.*, **1975**, 5, 220.
- [13] Frolova O. A., Massenova A.T., Sassykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), **2014**, 625-634. (In Eng.)
- [14] Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Kassenova D.Sh. Synthesis of selective catalysts for hydrogenation of aromatic hydrocarbons under pressure. Materials of scientific-practical conference, devoted to 50-th anniversary of Nizhnekamskii petrochemical institute “The problems and perspective of development of chemistry, petrochemistry and oil refining”, 04,25,**2014**, Nizhnekamsk, 172-174. (In Russ.).
- [15] Sassykova L.R. Catalytic reduction of mono- and dinitrocompounds of aromatic row, *Diss.kand.khim.nauk*, Almaty, **1996**, 54. (In Russ.).
- [16] Rabinovich V.A., Havin Z.Ya. A brief chemical handbook, L., *Chemistry*, **1978**, 392 p. (In Russ.).
- [17] Kipperman S.L., Gaidai N.A. The study of the kinetics and mechanism of heterogeneous catalytic reactions in stationary and non-stationary modes, *Kinetics & Catalysis*, **1999**, 40 (5), 705. (In Russ.).

[18] Gaidai N.A., Gudkov B.S., Aliyev Kh.Kh., Алиев Х.Х., Kipperman S.L. Investigation of the reaction mechanism of benzene hydrogenation on alumino-platinum catalyst by response method, *Kinetics & Catalysis*, **1992**, 33 (2), 457.

[19] Temkin M.I., Murzin D.Yu., Kul'kova N.V. Кулькова Н.В. About the mechanism of liquid-phase hydrogenation of benzene ring, *Kinetics & Catalysis*, **1989**, 30 (3), 637-643.

[20] Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T., Zhumabai N.A., Rakhmetova K.S. The hydrogenation of the aromatic ring in the aromatic Nitrocompounds, hydrocarbons and gasolines, *News of National Academy of RK*, series of Chemistry and Technology, **2016**, 1, 64-72. (In Russ.).

АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕР МЕН БЕНЗИН ФРАКЦИЯЛАРЫН ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА ГИДРЛЕУ ПРОЦЕСІНЕ АРНАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАР СИНТЕЗІ

Л.Р. Сасыкова^{1,2}, М.К. Калықбердиев¹, Н. А. Жумабай²,
Ж. Б. Бекисанова³, А.Т. Масенова^{1,2}

¹«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ., Қазақстан Республикасы;

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті;

³Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы

Түйін сөздер: катализаторлар, гидрлеу, автоклав, бензин, ароматты көмірсутектер, ароматты сақина.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты сутегінің жоғары қысымында бензин фракциялары мен ароматты көмірсутектердің ароматты сақинасын зерттеу. Сұйық фазалы гидрогенизация процесі жоғары қысымды кинетикалық қондырғыда және автоклавта жүргізілді. Автоклав жоғары қысым мен қыздыру процестерін жүргізетін «Amar Equipment Ltd» фирмасының қондырғысы. Әр түрлі тасымалдаушыларға отырғызылған платина тобының металдары негізінде моно және биметалл катализаторлары синтезделді. Бензол, этилбензол және кумол ароматты көмірсутектерінің сәйкесінше циклогексан, этилциклогексан және изо-пропил-циклогексанға дейін гидрлену процесі зерттелді. Жоғары сутек қысымдарында және температураларда, әрі еріткішсіз және еріткіш (спирттер, гексан) қосу арқылы реакциялар зерттелінді. Процес барысында γ -Al₂O₃ тасымалдаушысына отырғызылған Rh-Pt катализаторлары ең белсенді катализаторлар болғаны анықталды. Реакция жылдамдығы мен катализаторлар талғамдылығы мына қатар бойынша төмендейді: Rh-Pt > Rh-Pd >> Pd-Ru > Rh. Ru катализаторларында бензолдың циклогексанға дейін толымсыз тотықсыздандырылуы орын алды және циклогексан шығымы 35-40% аспайды. Реакция жылдамдығы қосылыстардың құрылымдарының күрделенуімен төмендеуі мына қатарда көрсетілген: бензол >> этилбензол > кумол және бұл зерттелген тұжырылым басқа әдебиет мәліметтерімен сәйкес келеді. «АМӨЗ» ЖШС алынған екі бензин фракцияларын әр түрлі қысымдарда және температураларда гидрлеу зерттелді (стабильді катализат ЛГ-0,37% бензол, тікелей айдалған бензин АВТ – 3,18%). Гидродеароматизациялау процесінің технологиялық параметрлері жасалынды. Органикалық заттардың топтық құрам мәліметтері бойынша каталитикалық гидрлеу процесінен соң бензин құрамындағы бензол толығымен жойылған және ароматты қосылыстардың мөлшері 55,12-ден 32,5 % (салмақ) дейін төмендеген. Олефиндер мөлшері 0,23-тен 0,11% (салмақ) дейін төмендеген, ал парафиндер мөлшері 12,41-ден 11,99% (салмақ) дейін төмендеген. Анализ нәтижелерінің көрсетуі бойынша бензин фракцияларының октан саны каталитикалық гидрлеу процесінен соң өзгермейді.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 135 – 144

UDC 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

**CATALYSTS ON METAL AND CERAMIC CARRIERS
FOR NEUTRALIZATION OF WASTE GASES OF INDUSTRY
AND MOTOR TRANSPORT****L.R. Sassykova^{1,2}, Sh.A. Gil'mundinov¹, A.T. Massenova^{1,2},
Zh.A. Akimbaeva³, M.D. Gasparyan⁴, M.K. Kalykhberdiyev¹,
M.S. Nurakhmetova¹, V.N. Grunskii⁴, N.R. Kenzin¹**¹D.V.Sokolsky Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry, JSC Almaty, Kazakhstan;²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;³Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty;⁴D.I.Mendeleev Russian Chemical & Technological University, Russiae-mail: larissa.rav@mail.ru**Key words:** ecology, catalysts, toxic gases, motor transport, industry, block carriers

Abstract. The total catalytic oxidation of organic substances to carbon dioxide and water – one of the most effective ways of utilization and neutralization of harmful emissions of the industry and motor transport. The aim of work – preparation of catalysts on block metal and ceramic carriers and test of their catalytic activity in processes of neutralization of toxic emissions of the industry and motor transport. As a result of the conducted researches the technology of preparation of catalysts on metal block carriers is fulfilled. The metal carrier with channels of "chevron" type which form of channels promotes to destruction of a laminar stream of gas, to formation of turbulence and results in more complete contact of the unreacted gas molecules with the catalyst deposited on corrugated foil. A series of catalysts on the basis of noble metals on block metal carriers was prepared and was tested in reaction of oxidation of CO, C₃H₈ and reduction of NO_x in a wide temperature interval. The most active catalyst of this series is appeared acetate Pt. Its activity remained at 100% when oxidation of CO at T = 523-773 K, 99-16% - in the reaction of complete oxidation of hydrocarbons at T = 473-773 K and 54-68% - in the reduction of NO_x at

T = 623-773 K. The most stable catalysts were samples prepared from acetates Pt, less stable - on the basis of Pd.

Compositions of highly porous ceramic honeycomb material (HPCHM) on the basis of corundum (α -Al₂O₃) and high-aluminous porcelain weight are developed. HPCHM obtained by reproducing of a mesh and honeycomb framework of a polymeric matrix of open-cell polyurethane foam. For producing of strong corundum it was used a certain optimum ratio of components. As a temporary technological binder (TTB) it was used 5% solution of polyvinyl alcohol (PVA).

The prepared samples are investigated by physical and chemical methods of research. Results of definition of physical and chemical characteristics demonstrate that the developed metal and ceramic blocks with the secondary carrier provide the mechanical durability, sufficient for service conditions, and chemical resistance, and also optimum hydrodynamic conditions of carrying out of catalytic reactions.

УДК 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ
НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ И АВТОТРАНСПОРТА****Л.Р.Сасыкова^{1,2}, Ш.А.Гильмундинов¹, А.Т.Масенова^{1,2},
Ж.А.Акимбаева³, М.Д.Гаспарян⁴, М.Калыкбердиев¹,
М.С.Нурахметова¹, В.Н.Грунский⁴, Н.Кензин¹**

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

³Казахский национальный исследовательский технический университет им.К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан;

⁴Российский Химико-Технологический Университет им.Д.И.Менделеева

Ключевые слова: экология, катализаторы, токсичные газы, автотранспорт, промышленность, блочные носители.

Аннотация. Полное каталитическое окисление органических веществ до углекислого газа и воды – один из самых эффективных способов утилизации и обезвреживания вредных выбросов промышленности и автотранспорта. Цель работы – приготовление катализаторов на блочных металлическом и керамическом носителях и испытание их каталитической активности в процессах нейтрализации токсичных выбросов промышленности и автотранспорта. В результате проведенных исследований отработана технология приготовления катализаторов на металлических блочных носителях. Разработан металлический носитель с каналами «шевронного» типа, форма каналов которого способствует разрушению ламинарного потока газа, образованию турбулентности и приводит к более полному контакту молекул непрореагировавшего газа с катализатором, нанесенным на гофрированную фольгу. Приготовлена серия катализаторов на основе благородных металлов на блочных металлических носителях, которая испытана в реакции окисления CO , C_3H_8 и восстановления NO_x в широком температурном интервале. Наиболее активным из данной серии катализаторов оказался ацетат Pt. Его активность остается на уровне 100% при окислении CO при $T=523-773$ К, 99-16%- в реакции полного окисления углеводородов при $T=473-773$ К и 54-68%- при восстановлении NO_x при $T=623-773$ К. Наиболее стабильными оказались катализаторы, полученные из ацетатов Pt, менее стабильными - на основе Pd.

Разработаны составы керамических высокопористых ячеистых материалов на основе корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и высокоглиноземистой фарфоровой массы. ВПЯМ получали методом воспроизведения сетчато-ячеистого каркаса полимерной матрицы из открытоячеистого пенополиуретана. Для получения прочного корундового ВПЯМ использовали определенное оптимальное соотношение компонентов. В качестве временной технологической связи (ВТС) использовали 5%-ый раствор поливинилового спирта (ПВС).

Приготовленные образцы исследованы физико-химическими методами исследования. Результаты определения физико-химических характеристик свидетельствуют о том, что разработанные металлические и керамические блоки со вторичным носителем обеспечивают достаточную для условий эксплуатации механическую прочность и химическую стойкость, а также оптимальные гидродинамические условия протекания каталитических реакций.

Введение. Разработка и внедрение высокоэффективных катализаторов для снижения токсичных газовых выбросов позволит значительно улучшить состояние воздушного бассейна [1-5]. Полное каталитическое окисление органических веществ до углекислого газа и воды – один из самых эффективных способов утилизации и обезвреживания вредных выбросов промышленности и автотранспорта. На сегодняшний день металлические и керамические блоки - предпочтительные носители катализаторов, которые применяются для снижения токсичности выбросов промышленности и автотранспорта. Наибольшее распространение получили катализаторы на металлических и керамических носителях сотовой и ячеистой структуры с промежуточным слоем из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и активным каталитическим покрытием, как правило, из благородных металлов (Pt, Pd, Rh) [6-12]. Катализаторы с сотовой структурой производятся в промышленном масштабе фирмами «Corning», «Engelhard» (США), «Siemens», «Degussa», «BASF» (Германия), «NGK» (Япония), «Haldor Topsoe» (Дания). Перспективными являются катализаторы на основе керамических матриц ВПЯМ (высокопористые ячеистые матрицы), которые обладают высокой химической стойкостью, термостабильностью, а также уникальной сетчато-лабиринтной структурой с развитой поверхностью [13-15]. Каталитические системы на их основе обеспечивают высокую интенсивность и производительность каталитических процессов с большими расходами очищаемых газов при малых концентрациях в них нейтрализуемых вредных веществ. Катализаторы на основе высокопористых ячеистых материалов для нейтрализации выбросных газов промышленности и автотранспорта разрабатываются сравнительно недавно. Керамические носители обладают высокой термической стабильностью и химической стойкостью в агрессивных средах, высокой удельной поверхностью, более низкой стоимостью самого материала и изготовления изделий (сотовых и ячеистых). Проблема слабой адгезии промежуточного активного слоя на основе γ -оксида алюминия с поверхностью металла решается в ходе несложного процесса спекания его с первичной керамической матрицей.

Цель работы – приготовление образцов катализаторов на блочных металлическом и керамическом носителях и испытание их каталитической активности в процессах нейтрализации токсичных выбросов промышленности и автотранспорта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Разработка катализаторов на металлических блоках

Технология синтеза катализаторов на металлических блоках основана на ранее разработанной в лаборатории методике [16-20]. Металлические блочные носители готовились из жаростойкой фольги толщиной 50 мкм расчетной длины и ширины. Гладкую фольгу гофрировали, затем на гладкую фольгу накладывали гофрированную ленту и сворачивали обе ленты в цилиндрический блок. Авторами статьи разработан металлический носитель с каналами «шевронного» типа (рис.1, крайняя справа- образец с каналами «шевронного» типа). У образца фольги с каналами такого типа имеются изгибы на входе, в середине и на выходе газового потока. Форма каналов способствует разрушению ламинарного потока газа, образованию турбулентности и приводит к более полному контакту молекул непрореагировавшего газа с катализатором, нанесенным на гофрированную фольгу. У разработанного образца общая длина одного канала гофрированной фольги на 5% длиннее, чем у образца с каналами обычного типа при одинаковых геометрических размерах. Экспериментально установлено, что такой эффект при переходе к полноразмерным блочным катализаторам значительно увеличивает общую поверхность катализатора, хотя «истинная поверхность» самой фольги незначительная и достигает порядка $10\text{ м}^2/\text{г}$. Для устранения загрязнения поверхности холоднокатаной фольги смазочными маслами проводилась обработка ее чистым бензином, этиловым спиртом и дистиллированной водой. После сушки в сушильном шкафу в течение 2-х часов при температуре 200°C металлический блок должен быть ровного темно-серого матового цвета, без прогаров и нарушений первоначальной формы (рис.2). Высокая прочность металла и легкость в обработке позволяют изготовить стенки носителя достаточно тонкими, что в результате обеспечивает общее значительное увеличение геометрической площади металлической подложки.



Рисунок 1 – Гладкая (крайняя слева) и гофрированная фольга

Методом пропитки из водных растворов солей наносятся активные металлы. Необходимое количество раствора солей металлов рассчитывалось по влагоемкости, т.е. привесу блока. Блоки погружали в раствор соли металла и слегка встряхивались от избыточного раствора между каналами блоков, затем просушивали в сушильном шкафу и прокаливали в электрической печи в заданном температурном режиме в течение 2-х часов. Соли металлов разлагались с образованием оксидов металлов на поверхности блочных носителей.

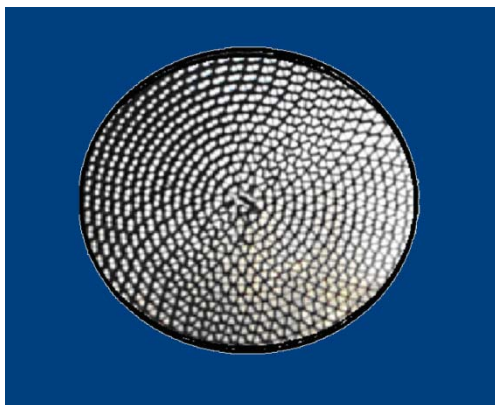


Рисунок 2 – Блочный металлический носитель



Рисунок 3 – Каталитический нейтрализатор на блочном металлическом носителе

Приготовлена серия катализаторов на основе благородных металлов на блочных металлических носителях. В качестве вторичного носителя использовали оксид алюминия с добавкой цеолита. Для повышения активности платиновых катализаторов в реакции окисления СО, углеводородов и разложения оксидов азота платиновые металлы переводились в коллоидное состояние путем пропитки катализаторов предварительно приготовленных растворов полимеров с включением растворов наносимых металлов с последующим термическим разложением. Образцы катализаторов исследовались при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом одноступенчатых реплик. По данным электрономикроскопического исследования и РФА, изученные катализаторы отличаются высокой дисперсностью (10-12 нм), равномерным распределением частиц металла на носителе. Для повышения термической устойчивости катализаторы модифицировали добавками второго металла и оксидами тугоплавких металлов.

Катализаторы испытывались в проточной каталитической установке с трубчатым реактором интегрального типа с оптимизированными параметрами слоя катализатора и проточной установке Finetec-4100 (рис.4). Газовая смесь готовилась путем подачи в смеситель углеводородов из баллона и сжатого воздуха из линии. Содержание углеводорода в смеси составляло 0,5 об%. Концентрация кислорода варьировалась от 2 до 10 об%. Газовую смесь анализировали методом ГЖХ и на газоанализаторе ОПТОГАЗ до и после проведения реакции. Для тестирования использовали пробу коллоидного катализатора объемом 2 см³ на металлическом носителе. Предварительно катализатор прокаливали при 500С^o в течение 4 часов на воздухе в муфельной печи.

В Таблице 1 представлены результаты испытаний блочных металлических катализаторов, приготовленных на основе ацетатов Pd и Pt, в реакции окисления СО, С₃Н₈ и восстановления NO_x в широком температурном интервале.



Рисунок 4 – Проточная установка Finetec-4100

Таблица 1 – Испытание катализаторов на основе ацетатов Pd и Pt в реакции окисления CO, C₃H₈ и восстановления NO_x

Активный металл	Концентрация активного металла, %	Степень превращения, %											
		Температура исследования катализаторов, К											
		CO				C ₃ H ₈				NO _x			
		773	623	523	473	773	623	523	473	773	623	523	473
Pt	0,01	100	100	100	64	94	82	43	0	43	39	20	1,2
Pt	0,05	100	100	100	87	97	89	47	4	43,3	43	21,2	9,0
Pt	0,1	100	100	100	89	99	94	49	16	68	54	27	18
Pd	0,1	100	100	100	70	87	79	12	0	53	30	22	20,1
Pd	0,15	100	100	100	81,6	96	82	35	6	41	33	19	13,2
Pd	0,2	100	100	100	93,2	100	90	54	21	47	43	22,6	14,5

Наиболее активным из данной серии катализаторов оказался ацетат Pt. Его активность незначительно снижается с уменьшением температуры от 773 до 473 К и остается на уровне 100% при окислении CO при T=523-773 К, 99-16%- в реакции полного окисления углеводородов при T=473-773 К и 54-68%- при восстановлении NO_x при T=623-773 К.

Исследование Pt и Pd катализаторов на термостабильность проводили путем выдержки катализатора с интервалом 5 часов при T=773 К в реакционной газовой смеси с содержанием 0,5% пропан-бутана с последующим анализом продуктов реакции. Общее время исследований составило 100 ч. Наиболее стабильными оказались катализаторы, полученные из ацетатов Pt, менее стабильными - на основе Pd.

При разработке оптимальных составов и способов приготовления коллоидных металлов варьировали его дисперсность, содержание активных металлов, их количественное соотношение и температуру предварительной термической обработки. Влияние методов получения коллоидных металлов, нанесенных на блочные носители в реакции окисления пропан - бутановой смеси кислородом воздуха представлено в Таблице 2.

Таблица 2 – Влияние концентрации и метода введения активного металла на активность блочных катализаторов в реакции окисления углеводородов в интервале температур 423 – 773К

Катализатор	Концентрация активного металла, %	Температура исследования катализаторов, К			
		Степень превращения газов, %			
		773	623	523	423
1 Pt+ЭТГ	0,05	100	77,1	18,0	-
2 Pt+ЭТГ	0,1	100	100	89,0	10,5
3 Pt+ПЕГ	0,1	100	87,7	39,0	-
4 Pt+H ₂ O ₂	0,1	100	87,1	11,3	-
5 Pd+ЭТГ	0,1	92	81,9	5,8	-
6 Pd+ПЕГ	0,1	100	94,0	11,3	-

Из данных таблицы 2, где представлены результаты изучения активности катализаторов, синтезированных введением коллоидов платиновых металлов в алюмооксидную матрицу различными методами, видно, что активность зависит от содержания активного металла, и способа введения. При одинаковых способах введения активного металла во вторичный носитель блочного металлического катализатора активность возрастает с увеличением содержания активного металла от 0,05% до 0,2 %. Активность 0,05 % платинового катализатора уменьшается от 100% при 773 К до 18,0% при 523 К, в то время как с повышением содержания платины в катализаторе 2 раза активность катализатора увеличивается при 623 К и составляет 89,0 % при 523 К.

2 Разработка составов керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) на основе корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и высокоглиноземистой фарфоровой массы

Керамические высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) синтезировали методом воспроизведения сетчато-ячеистого каркаса полимерной матрицы из открытоячеистого пенополиуретана. Суть метода состоит в термодеструкции пропитанной керамическим шликером полимерной матрицы и последующим спеканием компонентов шликера при высокой температуре с образованием прочного каркаса. Синтезированный керамический ячеистый материал является своеобразной репликой структурообразующей полимерной матрицы.

На рис.5 показаны типичные микрофотографии ячейки и перемычки ВПЯМ.

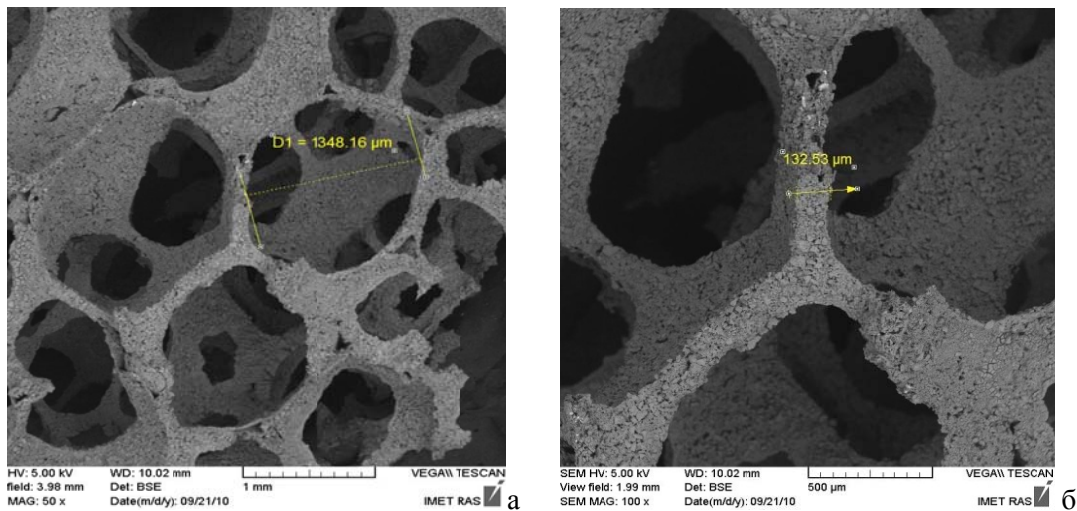


Рисунок 5 – SEM микрофотографии ячеистого каркаса ВПЯМ: а - общий вид структуры ячеистого каркаса, б – перемычка

Для формирования сетчато-ячеистой структуры ВПЯМ в качестве структурообразующей матрицы использовали эластичные мелкопористые пенополиуретаны (ППУ) с плотностью пор 20 ppi (размер ячейки: $d_{\text{яч}} = 1,5\text{--}2,0$ мм). Основными компонентами типового состава керамического шликера (рис. 6) являются: дисперсная фаза (инертный наполнитель), основное связующее, спекающие (иногда одновременно понижающие температуру спекания) добавки и временное технологическое связующее.

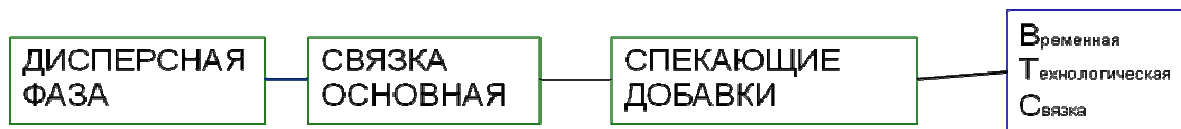


Рисунок 6 – Типичный состав шликера для получения ВПЯМ

В качестве дисперсной фазы шликера на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовался электроплавненный корунд (ЭПК) марки F-600 ($d_{\text{cp}} = 24$ мкм), ГОСТ 28818-90, в качестве основной связки – тонкомолотый глинозем марки ГН-1 ($d_{\text{cp}} = 2\text{ч}4$ мкм), ГОСТ 6912-84, в качестве клеящего вещества (временная технологическая связка) - поливиниловый спирт, ГОСТ 10749-69. Для получения

прочного корундового ВПЯМ использовали определенное оптимальное соотношение компонентов:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------|
| - инертный наполнитель | – 40 - 60 мас. %. |
| - связующий порошок | – 40 - 60 мас. %, |
| - спекающие технологические добавки | – 5 - 10 мас. %, |
| - временные технологические связки | – 22 - 35 мас. %. |

При таком соотношении обеспечивается необходимое упрочнение заготовок и образование микропористой структуры перемычек ячеек для последующего развития удельной поверхности обожженных изделий путем пропитки пористой керамики золей оксида алюминия с последующим прокаливанием. Приготовление шликера осуществляли в лабораторной шаровой мельнице ШМЛ-055. Глинозем совместно с добавками, снижающими температуру, загружали в барабан шаровой мельницы, туда же добавляли мелющие шары и воду. Соотношение материал: шары: вода = 1:1:1. Загрузка – 3 кг. Время помола – 24 ч. После проведения стадии мокрого помола суспензию пропускали через сито, нужную фракцию сушили в сушильном шкафу при температуре 200 °С до постоянной массы. Высушенный материал загружали в шаровую мельницу. После чего в барабан мельницы вводили инертный наполнитель – корунд. Количество инертного наполнителя варьировали от 40 % до 70 % от массы сухого порошка шихты с шагом в 10 %, (всего 4 варианта). Далее шихту смешивали еще 2 часа, затем в нее вводили расчетное количество 5 % раствора ПВС. Петрографический анализ перемычек показал, что максимальная однородность их структуры также наблюдается у образцов керамики, полученных из шликера с динамической вязкостью 25000 сПа·с. Пропитку заготовок из ППУ осуществляли путем погружения формообразующих полимерных матриц в керамический шликер с применением механического воздействия (циклы: сжатие-растяжение) до его равномерного распределения по всему объему заготовки. Избыток шликера удаляли методом отжима каждой заготовки с помощью валков и перфорированных пластин. Масса образцов диаметром 35 мм и высотой 50 мм после пропитки составляла 28,2 - 30,4 г. Внешний вид заготовок ППУ и образцов ВПЯМ представлен на рис. 7.



Рисунок 7 – Заготовка ППУ 20 ppm

Приготовленные образцы исследованы комплексом физико-химических методов исследования. Результаты определения физико-химических характеристик свидетельствуют о том, что разработанные металлические и керамические блоки со вторичным носителем обеспечивают достаточную для условий эксплуатации механическую прочность и химическую стойкость, а также оптимальные гидродинамические условия протекания каталитических реакций.

ВЫВОДЫ

Таким образом, отработана технология приготовления катализаторов на металлических блочных носителях. Разработан металлический носитель с каналами «шевронного» типа, у такого образца имеются изгибы на входе, в середине и на выходе газового потока. Форма каналов способствует разрушению ламинарного потока газа, образованию турбулентности и приводит к более полному контакту молекул непрореагировавшего газа с катализатором, нанесенным на гофрированную фольгу. Приготовлена серия катализаторов на основе благородных металлов на блочных металлических носителях. В качестве вторичного носителя использовали оксид

алюминия с добавкой цеолита. Для повышения активности платиновые металлы переводились в коллоидное состояние. Проведены испытания блочных металлических катализаторов, приготовленных на основе ацетатов Pd и Pt, в реакции окисления CO, C₃H₈ и восстановления NO_x в широком температурном интервале. Наиболее активным из данной серии катализаторов оказался ацетат Pt. Его активность остается на уровне 100% при окислении CO при T=523-773 К, 99-16%- в реакции полного окисления углеводородов при T=473-773 К и 54-68%- при восстановлении NO_x при T=623-773 К. Наиболее стабильными оказались катализаторы, полученные из ацетатов Pt, менее стабильными - на основе Pd.

Разработаны составы керамических высокопористых ячеистых материалов на основе корунда (α -Al₂O₃) и высокоглиноземистой фарфоровой массы. ВПЯМ получали методом воспроизведения сетчато-ячеистого каркаса полимерной матрицы из открытоячеистого пенополиуретана. Для получения прочного корундового ВПЯМ использовали определенное оптимальное соотношение компонентов: инертный наполнитель - 40-60 мас.%, связующий порошок - 40-60 мас.%, спекающие технологические добавки - 5-10 мас. %, временные технологические связки - 22-35 мас.%. Полученные в ходе направленного синтеза образцы керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов и носителей на их основе обладают характеристиками, позволяющими использовать их для нанесения композиций на основе редкоземельных и благородных металлов каталитически активных по отношению к процессам нейтрализации отходящих газов промышленности и автотранспорта. детоксикации.

Разработанные металлические и керамические блоки со вторичным носителем обеспечивают достаточную для условий эксплуатации механическую прочность и химическую стойкость, а также оптимальные гидродинамические условия протекания каталитических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [2] Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изв-во МНЭПУ, 2000.- 112с.
- [3] Практика Комитета по соблюдению Орхусской конвенции (2004-2008) / Под ред. А. Андрусевич, Т. Алге, К. Клеменс, З. Козак. - Львов, 2008. - 78 с.
- [4] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа.- 2001.- №1.- С.20-29.
- [5] FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol. UNFCCC Conference of the Parties, Seventh session, 10 November, 2001.
- [6] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [7] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide // Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.- 2003.- Vol..221, No.1-3.-P.131-134.
- [8] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst//Applied Catalysis A: General 302 (2006) 257-263.
- [9] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of presious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [10] Lucena P., Vadillo J.M., Joserna J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry // J.Appl.Spectrosc., 2001, V.55, №3, P.267-272.
- [11] The effects of yttrium on the hydrogenation performance and surface properties of a ruthenium-supported catalyst Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu.// J. Serb. Chem. Soc. 70 (12) 1419-1425 (2005)
- [12] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. Surface Raman spectroscopic study of NO transformation over Pd-based catalysts // Phys.Chem.Chem.Phys., 2003.- Vol.5, No 20.- P.4402-4406.
- [13] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane // Chem. & Eng. News.-1993.-Vol.71, No.15. -P. 34-36.
- [14] Silva R. , Cataluca R., Martнnez-Arias A. Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol over catalysts of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen // Catalysis Today.-2009.-Vol.-143, No.3-4.-P. 242-246.
- [15] Zhenjin K., Zhenchuan K. Quaternary Oxide of Cerium, Terbium, Praseodymium and Zirconium for Three- Way Catalysts // Journal of Rare Earths.-2006.-Vol.24.-P.314 - 319.

[16] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U. In situ DRIFTS characterization of wet-impregnated and sol-gel Pd/TiO₂ for NO reduction with CH₄ // *Catal. Commun.* - 2002. – Vol.3, No.5. – P.199-206.

[17] Sassykova L.R., Massenova A.T. The high effective catalysts for neutralization of the exhaust gases of motor transport // ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, 23-26 Sept.2012, Tlemcen, Algeria.- P. 121

[18] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// «Catalysis:Fundamentals and Application» Novosibirsk 4–8 July 2007, Abstracts, V.II.- P.532-534.

[19] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. Development of the block catalysts of new generation for cleaning of exhaust gases of motor transport.// 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 71-17 July 2012. Abstract.- PP-03- 456.

[20] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The catalysts for synthesis of dimethyl ether - new ecologically pure fuel // The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), Taipei, Taiwan , October 13-17, 2013, P2-177, Abstracts P. 255.

[21] Sassykova L.R., Massenova A.T., GilmundinovSh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. The effective catalytic systems on the base of colloid platinum metals for oxidation of CO, methane and decomposition of nitrogen oxides //Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014. P.181-187.

REFERENCES

- [1] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, **2006** (In Russ.).
- [2] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: *Izdatelstvo MNEPU*, **2000**, 112 (In Russ.)
- [3] The practice of Committee on compliance of Aarhus convention (2004-2008). Pod redaktsiei A. Andrusovich, T.Alge, K.Klemens, Z.Kozak. L'vov, **2008**, 78p. (In Russ.).
- [4] Inozemtsev V.L. *Priroda*, **2001**, 1, 20-29 (In Russ.).
- [5] FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol. UNFCCC Conference of the Parties, Seventh session, 10 November, **2001** (In Eng.)
- [6] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA (In Eng.)
- [7] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. *Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, 221,1-3, 131-134(In Eng.)
- [8] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. *Applied Catalysis A: General* **302**,**2006**, 257–263 (In Eng.)
- [9] Gryaznov V., Serov Ju. *Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada*, **2000**, July 9-14: Elsevier 2000, 1583-1588 (In Eng.)
- [10] Lucena P., Vadillo J.M., Joseana J.J. *J.Appl.Spectrosc.*, **2001**, 55, 3, 267-272 (In Eng.)
- [11] Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu. *J. Serb. Chem. Soc.* **2005**, 70 (12), 1419–1425, (In Eng.)
- [12] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2003**, Vol.5, No.20, 4402-4406 (In Eng.)
- [13] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane, *Chem.&Eng.News*, **1993**, Vol.71, No.15, 34-36. (In Eng.)
- [14] Silva R. , Cataluca R., Martnez-Arias A. Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol over catalysts of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen, *Catalysis Today*, **2009**, Vol.143, No.3-4, 242-246. (In Eng.)
- [15] Zhenjin K., Zhenchuan K. Quaternary Oxide of Cerium, Terbium, Praseodymium and Zirconium for Three-Way Catalysts, *Journal of Rare Earths*, **2006**, Vol.24, P.314, 319. (In Eng.)
- [16] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U. In situ DRIFTS characterization of wet-impregnated and sol-gel Pd/TiO₂ for NO reduction with CH₄, *Catal. Commun.*, **2002**, Vol.3, No.5, 199-206. (In Eng.)
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T. ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, Tlemcen, Algeria, **2012**,121 (In Eng.)
- [18] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. “Catalysis:Fundamentals and Application”, Novosibirsk, **2007**, Abstracts, II,532-534 (In Eng.)
- [19] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, **2012**, PP.03,456 (In Eng.)
- [20] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), Taipei, Taiwan , **2013**, P2-177, 255 (In Eng.)
- [21] Sassykova L.R., Massenova A.T., GilmundinovSh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, **2014**,181-187 (In Eng.)

**ӨНЕРКӘСІП ЖӘНЕ АВТОКӨЛІК СЕЙЛЕТІН ГАЗДАРДЫ БЕЙТАРАПТАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН
МЕТАЛДЫҚ ЖӘНЕ КҮЙІКТАСТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАР**

Л.Р. Сасықова^{1,2}, Ш.А. Гильмундинов¹, А.Т. Масенова^{1,2}, Ж.А. Акимбаева³,
М.Д. Гаспарян⁴, М. Калыкбердиев¹, М.С. Нурахметова¹, В.Н. Грунский⁴, Н. Кензин¹

¹Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан;

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

³Қ.И. Сатбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ.;

⁴Д.И. Менделеев атындағы Ресей Химия-Техникалық Университеті

Түйін сөздер: экология, катализаторлар, уландырғыш газдар, автокөлік, өнеркәсіп, блок тасымалдағыштар.

Аннотация. Органикалық заттарды көмірқышқыл газы мен суға толық каталитикалық тотықтандыру процесі өнеркәсіп және автокөліктердің зиянды шығарындыларын қайта пайдалану мен залалсыздандырудың тиімді тәсілдерінің бірі. Жұмыстың мақсаты блок металдық және күйіктас тасымалдағыштары негізінде катализаторлар дайындау және олардың каталитикалық белсенділігін автокөлік пен өнеркәсіп уландырғыш шығарындыларын бейтараптандыру процесінде сынау. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде блок металды тасымалдағыштар негізінде құрылған катализаторлар дайындау технологиясы жасалынды. Шеврон типтес каналы бар металдық тасымалдағыштар құрылды және сол каналдар формасы ламинарлық газ ағын бұзылуына және турбуленттік режимін болдырмайды. Блок металдық тасымалдағыштарға отырғызылған асыл металдар негізінде катализаторлар жиыны дайындалды. Дайындалған катализаторлар СО, С₃Н₈ тотығу реакцияларында, NO_x тотықсыздандыру реакцияларында әр түрлі температура аралықтарында сыналды. Осы катализаторлар жиынының ішінде ең белсенді катализатор - Pt ацетаты болып табылады. СО тотығу процесінде T= 523-773K аралығында айтылған катализатор белсенділігі 100% деңгейде қалады және көмірсутектерді толық тотықтандыру процесінде де T= 473-773K аралығында 16-99% деңгейді көрсетеді, әрі NO_x тотықсыздандыру процесінде T= 623-773K аралығында 54-68% деңгей белсенділігін көрсетті. Pt ацетаттарынан алынған катализаторлар ең үлкен тұрақтылықты көрсетті, ал Pd негізіндегі катализаторлар тұрақтылығы нашар катализаторлар екені анықталды.

Корунд (α -Al₂O₃) негізінде керамикалық жоғары кеуекті, ұялы материалдардың және жоғары глиноземді кәрлен массаларының құрамдары дайындалды. Керамикалық жоғары кеуекті ұяшықты материалдарды (ЖКҰМ) ашық – ұяшықты пенополиуретаннан полимерлі матрицаның торлы – ұяшықты қарқасын қалпына келтіру әдісі арқылы алынды. Берік корундты ЖКҰМ алу үшін белгілі оңтайлы компоненттер ара қатынасын қолдандық. Уақытша технологиялық байланыстырғыш ретінде 5% поливинил спиртін қолдандық.

Дайындалған сынамалар физикалық-химиялық зерттеу әдістерімен зерттелінді. Физикалық-химиялық сипаттамалардың нәтижелері бойынша екінші тасымалдағышты металл және керамикалық блоктар пайдалану кезінде жеткілікті механикалық беріктікке және химиялық тұрақтылыққа ие, сондай-ақ катализдік реакцияның жүруіне оңтайлы гидродинамикалық жағдай жасайды.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 145 – 151

UDC 665.637.8

OILBITUMENE ROCKS – ALTERNATIVE POWER SOURCES TO OIL

¹R.H. Turgumbayeva, ²M.N Abdikarimov, ²A.Zh. Kenzhebayeva

¹Kazakh national pedagogical university named after Abay, Almaty, Kazakhstan;

²Kazakh national research technical university named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

Keywords: oil, rock, extraction, solvent, size, particle, sedimentation, dispersion, spectroscopy.

Abstract. In presented work research of oilbitumene rocks (OBR) of the Western Kazakhstan, which can be used as alternative power sources to oil, is conducted. For research the oilbitumene rocks of fields Tyub-Karagan and Munayly-Mola were used. For separation of oil-containing part of oilbitumene rocks from a mineral part by of water - alkaline extraction and extraction by organic solvent in Sokslet's device are used. As solvent alcohol-benzene mix was used. The extraction method by organic solvent determined composition of oilbitumene rocks. It is shown that oilbitumene rock of the Munayly-Mola field is more enriched with organic part in comparison with OBR of Tyub-Karagan field. The method of the sedimentation analysis determined the size of particles of mineral part of OBR. It is shown that the mineral part of oilbitumene rocks is polydisperse. The greatest share of particles of a mineral component for system of m of Munayly-Mola has the size of particles of 03-0,38 microns, for system Tyub-Karagan - 0,2-0,25 microns. Research by method of infra-red spectroscopy has been shown that oilbitumene rocks contain saturated and cycloparaffin hydrocarbons, and also existence of CH₂- and CH₃-of groups is revealed. The received results showed that oilbitumene rocks of the Western Kazakhstan can be used as an alternative power source to oil.

УДК 665.637.8

НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫЕ ПОРОДЫ – АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ НЕФТИ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

¹Р.Х. Тургумбаева, ²М.Н. Абдикаримов, ¹А. Ж. Кенжебаева

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая, г. Алматы, Казахстан

²Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И.

Ключевые слова: нефть, порода, экстракция, растворитель, размер, частица, седиментация, дисперсность, спектроскопия.

Аннотация. В представленной работе проведено исследование нефтебитуминозных пород Западного Казахстана, которые могут быть использованы в качестве альтернативных нефти источников энергии. Для исследования были использованы нефтебитуминозные породы месторождений Тюб-Караган и Мунайлы-Мола. Для отделения нефтесодержащей части нефтебитуминозных пород от минеральной составляющей использованы способы водно-щелочного экстрагирования и экстрагирование органическим растворителем в аппарате Сокслета. В качестве растворителя была использована спиртобензольная смесь. Методом экстрагирования органическим растворителем определен состав нефтебитуминозных пород. Показано, что нефтебитуминозная порода месторождения Мунайлы-Мола более обогащена органической частью, чем НПБ м. Тюб-Караган. Методом седиментационного анализа определен размер частиц минеральной части НПБ. Показано, что минеральная часть нефтебитуминозных пород является полидисперсной. наибольшая доля частиц минеральной составляющей для системы м.Мунайлы-Мола имеет размер частиц 03-0,38 мкм, для системы Тюб-Караган - 0,2-0,25 мкм. ИК-спектроскопическое исследование нефтебитуминозных пород показало, что в исследованных нефтебитуминозных породах содержатся парафиновые и циклопарафиновые

углеводороды, обнаружено наличие CH_2 - и CH_3 - групп. Полученные результаты показали, что нефтебитуминозные породы Западного Казахстана могут быть использованы в качестве альтернативного нефти источника энергии.

Введение. Ограниченность запасов нефти, высокие темпы ее потребления и рост цен на нефтепродукты вызывают необходимость поиска альтернативных источников углеводородного сырья. Одним из таких источников являются *нефтебитуминозные породы (НБП)*, органическая часть которых приближается по свойствам к нефтяным битумам. Запасы *нефтебитуминозных пород* имеются в Канаде, США, на Ближнем Востоке, в Китае, России, Казахстане и других странах. Доказанные и перспективные геологические запасы битумов в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах оцениваются в 580 млрд. т, из которых 71% приходится на Канаду и 27% на Венесуэлу [1-5]. В результате комплексных исследований, по предварительной оценке, в Западном Казахстане прогнозные запасы природных битумов и высоковязких нефтей составляют 950-1000 млн. т. [6]

Мировой опыт показывает, что битуминозные породы могут использоваться для получения широкого спектра ценных продуктов: «синтетической» нефти, сжиженного газа, в лакокрасочной и электротехнической промышленности, в дорожном строительстве [7-11].

Нефтебитуминозные породы применялись на Ближнем Востоке еще в 3-м тысячелетии до н. э. в качестве связующего строительного материала и для бальзамирования в Древнем Египете. В дальнейшем их эпизодически использовали во многих странах для строительства, в медицине, военном деле, в качестве лаков и др. В 15 веке в Перу инками строились дороги с покрытием из природных битумов. В конце 18 века была предпринята попытка коммерческой разработки нефтебитуминозных пород Атабаски (Канада). В середине 19 века построены первые асфальтовые тротуары в Париже и Лондоне из битумов природных месторождения в Сеселе (Франция), в 1870-80 — в ряде городов США из асфальтов Тринидадского и Бермудского месторождений. В начале 20 века месторождения природных битумов интенсивно разрабатывали в США, Италии, Тринидаде, Германии, Франции, Венесуэле. В Советском Союзе асфальтовые битумы добывались в 30-50-х годов в Поволжье, Западном Казахстане Грузии, Коми АССР и других районах

НБП характеризуются многообразием и непостоянством состава и свойств их исходного сырья. Они представляют собой сложную микрогетерогенную дисперсную систему, состоящую из органической (битуминозной) и минеральной (песка, глины, твердых включений с вкраплениями металлов и оксидов, солей) частей. Нефтебитуминозные породы являются многокомпонентным сырьем достаточно сложного и неоднородного по компонентному составу - это комплексное сырьё, в основном химическое и энергетическое.

Содержание битума и минеральной части в породе неодинаково не только для различных месторождений, но и для одного месторождения по его площади и глубине. Сырьем для практического использования может служить как органическая, так и минеральная составляющие НБП.

Методы исследования. Для отделения нефтесодержащей части НБП от минеральной используются экстракционные методы [12-23]. В данной работе были использованы способы воднощелочного экстрагирования [24] и экстрагирование органической части нефтебитуминозных пород органическим растворителем в аппарате Сокслета. В качестве растворителя была использована спиртобензольная смесь.

Для исследования были использованы нефтебитуминозные породы Западного Казахстана месторождений Тюб-Караган и Мунайлы-Мола.

Инфракрасные спектры поглощения полимерных связующих получены на двухлучевом автоматическом спектрометре UR-20 в области поглощения 400-4000 см⁻¹.

Результаты исследования и обсуждение

Результаты экстрагирования растворителем в аппарате Сокслета приведены в таблице. Как видно из приведенных в таблице данных, нефтебитуминозная порода м. Мунайлы -Мола более обогащена органической частью (16,71%), а минеральная часть составляет 83,29%, тогда как у породы м. Тюб-Караган (14,6% и 85,4 % соответственно).

Дисперсный состав систем изучали методом седиментационного анализа. Принцип его основан на определении скорости оседания частиц дисперсной фазы на чашечке торсионных весов

и последующем установлении характера распределения частиц по размерам и степени дисперсности [25].

Таблица - Состав нефтебитуминозных пород, определенный методом экстрагирования в аппарате Сокслета.

НБП	Масса НБП, г	Содержание органической части		Содержание минеральной части	
		г	%	г	%
Мунайлы-Мола	50	8,35	16,71	41,65	83,29
Тюб-Караган5	50	7,3	14,6	42,7	85,4

Седиментационный анализ был проведен для минеральной части нефтебитуминозных пород, выделенной водным экстрагированием с щелочными добавками и экстрагированием растворителем.

Радиус частиц определяли по формуле:

$$r = \left[\frac{9 \eta u}{2 g (d - d_1)} \right]^{1/2}$$

где g - ускорение свободного падения, m/c^2 ; η - динамическая вязкость среды, nc/m^2 ; d и d_1 - плотности частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно, kg/m^3 .

Для получения дифференциальной кривой разность двух значений $\Delta\rho$ была отнесена к разности Δg двух соответствующих радиусов. Рассматривая отношение $\Delta\rho/\Delta g$ была построена дифференциальная кривая распределения частиц по размерам. На рис. 1 – 4 представлены кривые седиментации и распределения частиц по размерам для исследуемых дисперсных систем.

Кривые кинетики седиментации дисперсных систем исследованных пород после щелочной экстракции (рис 1, 3) имеют характерный для полидисперсных систем вид. Практически за 250 сек в пробе образца породы м. Мунайлы-Мола оседает по массе 68% , а в пробе породы м. Тюб-Караган за это же время - 60%.

Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам системы НБП м.Мунайлы-Мола (рис.2) указывает, что наибольшая доля приходится на частицы с радиусом 03-0,38 мкм, а для частиц минеральной составляющей НБП м. Тюб-Караган (рис. 4)– 0,2-0,25 мкм. Вид полученных кривых распределения частиц по размерам указывает на достаточную полидисперсность рассматриваемых дисперсных систем. После окончания процесса оседания образуется устойчивая неотстаивающаяся дисперсная система.

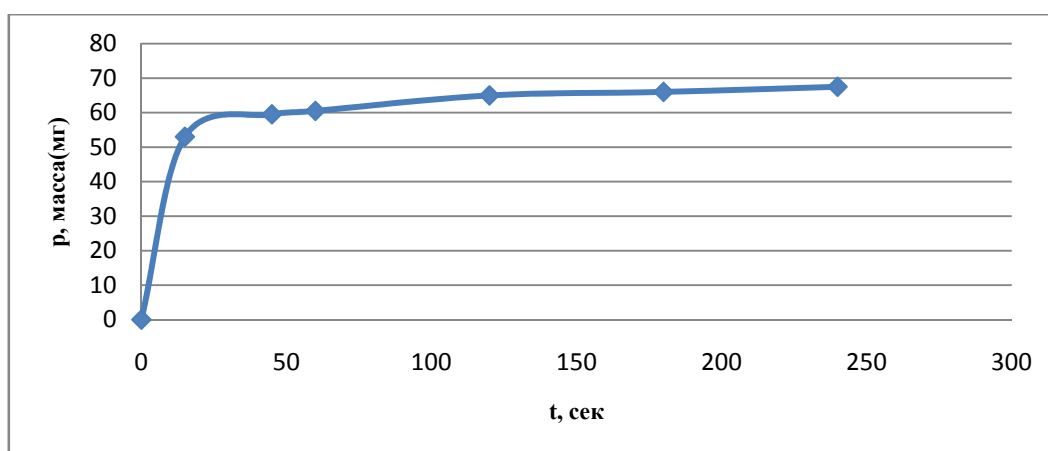


Рисунок 1 – Кривая седиментации дисперсной системы НБП м.Мунайлы-Мола, полученной водно-щелочным экстрагированием

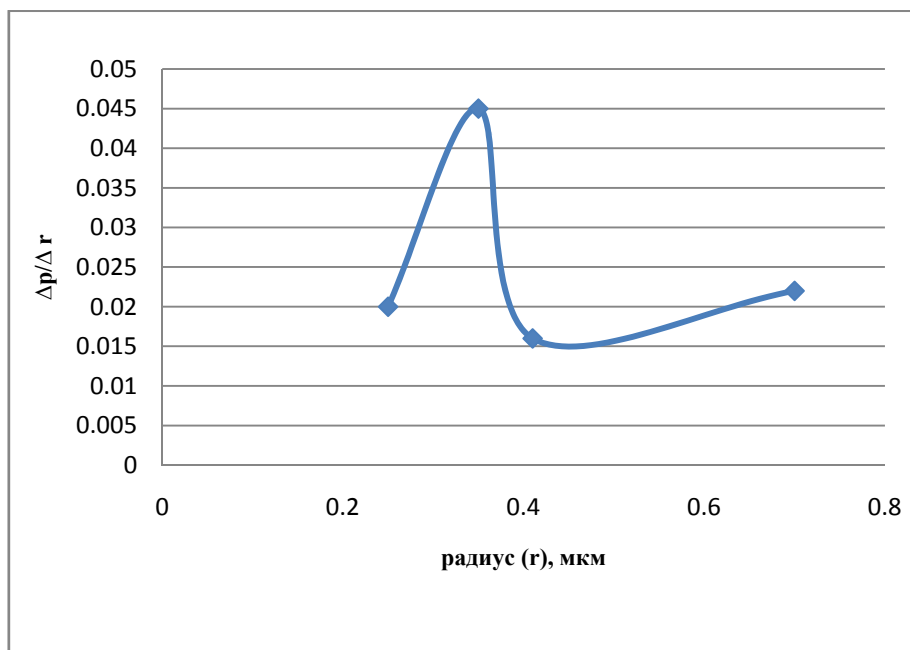


Рисунок 2 – Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам системы НПП м.Мунайлы-Мола, выделенной водно-щелочной экстракцией

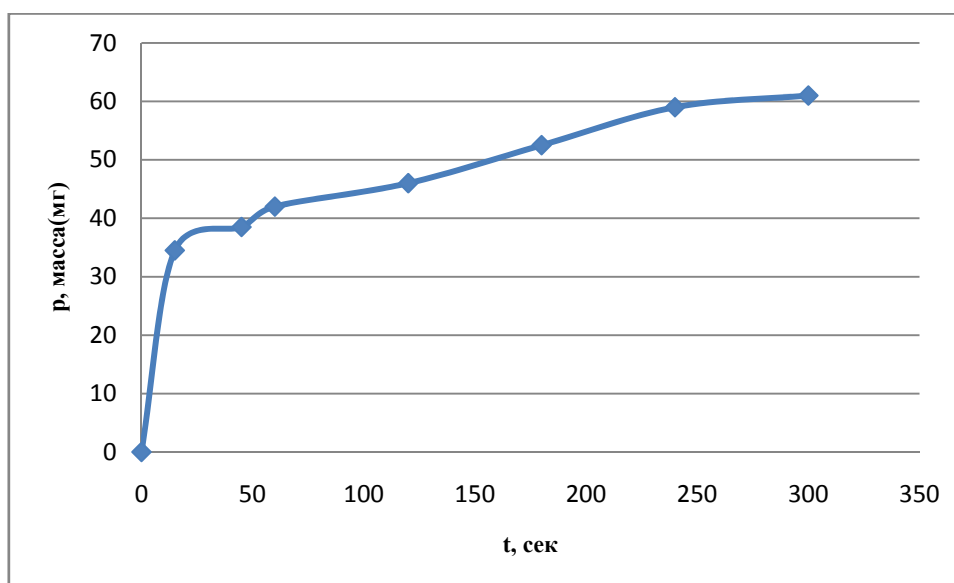


Рисунок 3 – Кривая седиментации дисперсной системы НПП м.Тюб-Караган, полученной водно-щелочным экстрагированием

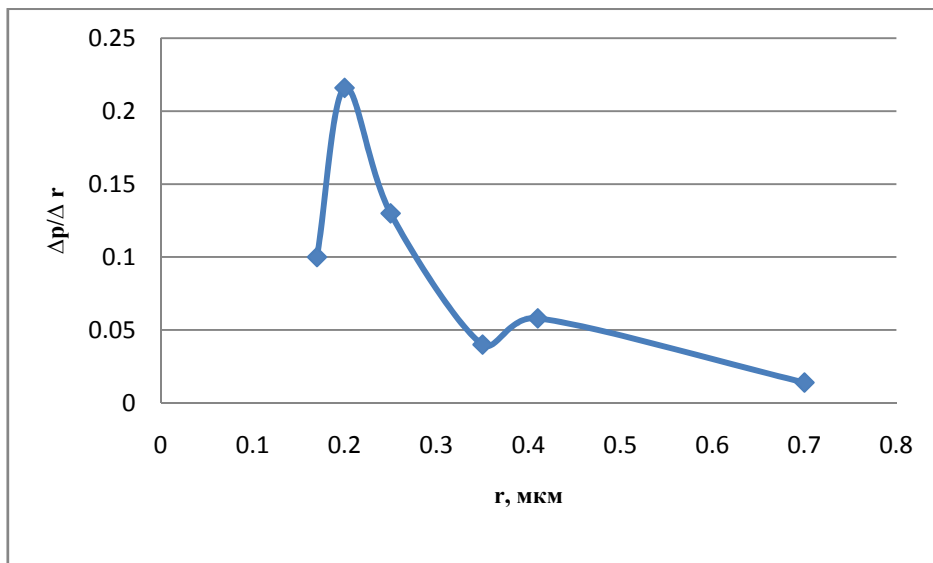


Рисунок 4 – Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам системы НБП м. Тюб-Караган, выделенной водно-щелочной экстракцией

В настоящей работе также проведено исследование органической части НБП м.Тюб-Караган и м.Мунайлы-Мола методом инфракрасной спектроскопии.

На рисунке 5 представлен ИК-спектр, природного битума, выделенного из НБП м. Тюб-Караган. Видно, что у образцов битумов в области $400\text{-}2200\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения (п.п.) наблюдаются при 425 и 426,9, 471,2 и 485,3, 537,5 и 559,5, 618,9 и 646,8, 705 и 726,8, 882, 911,8 и 925,7, 986,1, 1032,3 и 1042,2, 1070,1, 113,5 и 1125,6, 1218,8, 1236, 1282,6 1375 и 1376,3, 1453,9 и 1457,7, 1486,4, 1557,9, 1581,7, 1598,3, 1641,6, 1699,3, 1721,5, 1958,1, 2108,2 и $2149,6\text{ см}^{-1}$.

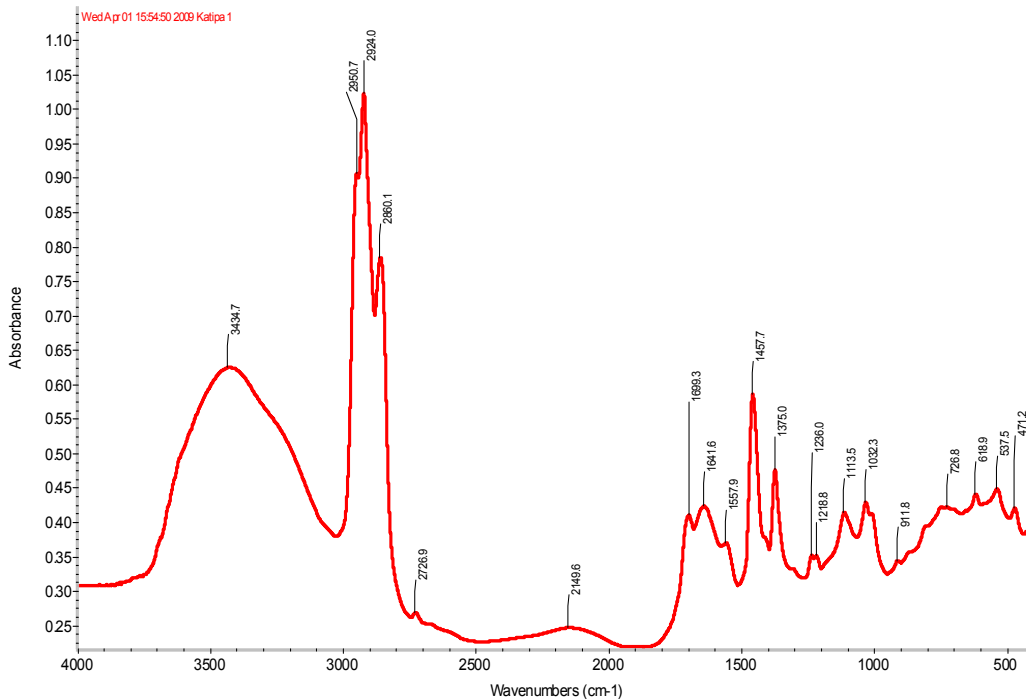


Рисунок 5 – ИК-спектр битума, выделенного из НБП м. Тюб-Караган

Весьма интенсивные п.п. при $1375\text{-}1376,3$ и $1453,9\text{-}1457,7$, $1486,4\text{ см}^{-1}$ в масляных фракциях относятся к валентным и деформационным колебаниям CH_2 - и CH_3 -групп в парафиновых и циклопарафиновых углеводородов. В спектрах всех компонентов четко видна полоса поглощения

при $726,8 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует деформационным колебаниям CH_2 -групп в свободных парафиновых цепях.

Выводы. Таким образом, проведенными исследованиями установлено:

1. в составе НБП м. Мунайлы-Мола содержится 16,71% органической и 83,29 % минеральной составляющих, а в НБП м. Тюб-Караган 14,6 и 85,4% соответственно
2. наибольшая доля частиц минеральной составляющей для системы м.Мунайлы-Мола имеет размер частиц 03-0,38 мкм, для системы Тюб-Караган - 0,2-0,25 мкм.
3. в исследованных НБП обнаружены парафиновые и циклопарафиновые углеводороды, содержащие CH_2 - и CH_3 -группы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Надиров Н.К., Браун А.Е., Трохименко М. С. и др. Нефтебитуминозные породы Казахстана: проблемы и перспективы. – Алматы. 2001 г..-5 томов - 376 с.
- [2] Иванов О.В., Трохименко М.С. О перспективах поисков альтернативных источников углеводородного сырья в надсолевых отложениях Прикаспийской впадины // Нефтебитуминозные породы. Перспективы использования. - Алма-Ата, 1982. - С. 21-25.
- [3] Нефтебитуминозные породы: перспективы использования: материалы Всесоюзного совещания по комплексной переработке и использованию нефтебитуминозных пород. – Алма-Ата : Наука, 1982. – 300 с.
- [4] Радченко О.А., Успенский В.А. Генетические типы битумов и условия их образования: (Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов). - Л., 1979. - С. 32-51.
- [5] Липатова В.В., Светлакова Э.А., Трохименко М.С. Местоскопление твердых битумов и высоковязких нефтей в юго-восточной части Прикаспийской впадины // Нефтегазовая геология и геофизика. - 1980. - №4. -С. 7-10.
- [6] Э.С. Карымсакова А. А. Коршак Э.М. Мовсумзаде Развитие трубопроводного транспорта нефти в Республике Казахстан. МОСКВА «ХИМИЯ» 2003. 200 с.
- [7] Руденская, И.М. Органические вяжущие для дорожного строительства / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – М. : Транспорт, 1984. – 229 с.
- [8] Айгистова С.Х., Садыков А.Н. и др. Получение дорожного битума из битуминозных пород // Нефтебитуминозные породы, перспективы использования. - Алма-Ата: Наука, 1982. - С. 109-112.
- [9] Zhang Xiaoming, Pan Yi. Development and application of oil sand // Int. Journal of Scientific & Engineering Research. - 2012. - Vol.3. - Issue 4.
- [10] Гольдберг, И.С. Природные битумы СССР (закономерности формирования и размещения) / И.С. Гольдберг. – Л. : Недра, 1981. – 195 с.
- [11] Обзор инновационных процессов нефтепереработки по материалам журналов 2007 г. (Hydrocarbon Processing. – 2007. – № 9. – С. 29, CATA LYST COURIER. – 2007. Вып. 67. – С. 3) // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 1. – С. 43.
- [12] George Z.M., Schneider L.G., Kessick M.A. Coking of bitumen from Athabasca oil sands. 1. Effect of calcium hydroxide and other reagents // Fuel. - 1982. - Vol.61, №2. -P. 169-174.
- [13] Пат. 3553100 США. Upgrading of oil recovered from bituminous sand / Jorda R.M., Barkman J.H., Young H.F. Shell Oil Co. - Patented 5.01.1971.
- [14] Sanford E.C. Processibility of Athabasca oil sand: Interrelationship between oil sand fine solids, process aids, mechanical energy and oil sand age after mining // Canadian Journal of Chemical Engineering. - 1983. — Vol. 61, №4. - P. 554-567.
- [15] Пат. 316506 Канады. Means for regulating middeings fluid to the die Scavenging step of und Water extraction Process / Оро Ру Сам. Suncor. - 1982.
- [16] Bohm M., Goold S., Laux S., Neu B., Sharma A., Aasen K. Application oof oxy-fuel CO2 capture for in-situ bitumen extraction from Canada’s oil sands // Proceedings of XXI World Energy Congress. - Montreal, Canada, 2010. — P. 12- lb.
- [17] Okawa H., Hosokawa R., Saito T., Nakamura T., Kawamura Y. The use of ultrasound irradiation for extracting bitumen from oil sand at low temperature // Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics. - 2010. - Vol.31. - P. 373- 374.
- [18] Пат. 4347118 США. Solvent extraction process for tars / Funk E.W., May W.G., Pirkle J.C. Exxon Research Eng. Co. - Patented 31.08.1982.
- [19] Frances J. Hein. _ Heavy Oil and Oil (Tar) Sands in North America: An Overview & Summary of Contributions.// J. Natural Resources Research. 2006. Vol.15, Issue 2. P. 67-84
- [20] Заявка №56-8412 Япония / Харикоси Х., Субауми И., Пикараку К. - 1982.
- [21] Пат. 4278529 США. Process for separating bituminous materials with solvent recovery / Gearhart J.A. - Patented 14.07.1981.
- [22] Пат. 4379489 США. Method for production of heavy oil from tar sands / Rollmann L.D. Mobil Oil Corp. - Patented 12.04.1983.
- [23] А.с. №1008246 СССР. Способ извлечения нефти из битуминозных пород / Алиев Е.М., Бакиров М.К., Рзоев А.Т., Асадулаев И.Н., Рагиев Д.А. - 1981.
- [24] Мешеряков СВ., Тойганбаев Е.А., Оспанова Ж.А., Панкратова Н.А. А. С. СССР 648597, опубл. 25. 02. 79., бюлл. № 7. Добавка в процесс водной экстракции битума из битуминозных пород.
- [25] Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М. Химия. 1982. 400с

REFERENCES

- [1] Nadirov N. K., Braun A.E., Trokhimenko M. S. *Almaty*. **2001**, 5 tomov 376 p.
- [2] Ivanov O. V., Trokhimenko M. S. *Oilbitumene rocks Use prospects*. Alma-Ata, **1982**, 21-25.
- [3] Oilbitumene rocks: use prospects: materials of All-Union meeting on complex processing and use of petrobituminous rocks. Alma-Ata: Science, **1982**, 300 p.
- [4] Radchenko O. A., Uspensky VA. Genetic types of bitumens and condition of their education: (Regularities of formation and placement of congestions of natural bitumens). L., **1979**, 32-51.
- [5] Lipatova V. V., Svetlakovae.A., Trokhimenko M. S. *Oil and gas geology and geophysics*. **1980**, 4, 7-10.
- [6] E.S. Karymsakova A. A. Korshak of E.M. Movsumzade Development of pipeline transport of oil in the Republic of Kazakhstan. *MOSCOW "CHEMISTRY"* **2003**, 200 p.
- [7] Rudenskaya, I.M. Organicheskiye knitting for road construction I.M. Rudenskaya, A.V. Rudensky. *M.: Transport*, **1984**, 229 p.
- [8] Aygystova S. H., Sadykov A.N., *Oilbitumene rocks, use prospects*. Alma-Ata: Science, **1982**, 109-112p.
- [9] Zhang Xiaoming, Pan Yi. Development and application of oil sand. *Int. Journal of Scientific & Engineering Research*. **2012**. Vol.3. Issue 4.
- [10] Goldberg, I.S. Natural bitumens of the USSR (regularity of formation and razmeshche-niya) I.S. Goldberg. L.: Subsoil, **1981**, 195 p.
- [11] Review of innovative processes of oil processing on materials of magazines of 2007 (Hydrocarbon Processing. – 2007. – No. 9. – Page 29, CATA LYST COURIER. – 2007. Vyp. 67. – Page 3)/World of oil products. – 2008. – No. 1. – Page 43.
- [12] George Z.M., Schneider L.G., KESSICK M. AND. *Fuel*. **1982**. Vol.61, NO. 2. P. 169-174.
- [13] Stalemate. 3553100 USA. Jorda R.M., Barkman J.H., Young H.F. *Patented 5.01.1971*.
- [14] Sanford E.C. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. **1983**, 61, 4, 554-567.
- [15] Stalemate. 316506 Canada. Means for regulating middeings fluid to the die Scavenging step of und Water extraction Process/Opo Ru Sam. Suncor. **1982**.
- [16] BOHM M., GOOLD S., Laux S., NEU B., SHARMA A., Aasen K. Application oof oxy-fuel CO2 capture for in-situ bitumen extraction from Canada's oil sands. *Proceedings of XXI World Energy Congress*. Montreal, Canada, **2010**. P. 12 lb.
- [17] Okawa H., Hosokawa R., Saito T., Nakamura T., Kawamura Y. *Hearing of the Symposium on Ultrasonic Electronics*. **2010**, 31, 373 - 374.
- [18] Patt. 4347118 USA. The dissolving process of extraction for pitches / funk E.W., May of W.G., Pirkle J.C. Exxon Research Eng. Co. - patented 31.08.**1982**.
- [19] Frances J. Hein. *J. Natural Resources Research*. **2006**, 15, 2, 67-84
- [20] Demand No. 56-8412 Japan. Harikosi of X., Subaumi I., Pikaraku To.**1982**.
- [21] Stalemate. 4278529 USA. Process for office of bituminous materials with dissolving Restoration. Gerhart J.A. *Patented 14.07.1981*.
- [22] Stalemate. 4379489 USA. A method for production of the raw oil from bituminous sand. Rollmann L.D. Mobil Oil Corp. *Patented 12.04.1983*.
- [23] A.c. No. 1008246 USSR. A way of oil recovery from bituminous rocks. Aliyev E.M., Bakirov M. K., Rzoyev A.T., Asadulayev I.N., Ragiyeu D. A. **1981**.
- [24] Meshcheryakov St., Toyganbayev E.A., Ospanova Zh.A., Pankratova N. A. A. S. USSR 648597, опубл. 25. 02. **79**., bulletin No. 7. *An additive in process of water extraction of bitumen of bituminous rocks*.
- [25] Frolov Yu.G. Kurs of colloidal chemistry. Superficial phenomena and disperse systems. *M. Himiya*. **1982**, 400p

МУНАЙБИТУМДЫ ЖЫНЫСТАР – ЭНЕРГИЯНЫҢ АЛЬТЕРНАТИВТІ МҰНАЙ КӨЗДЕРІ

Р.Х. Турғумбаева¹, М.Н. Абдиқаримов², А.Ж. Кенжебаева¹

¹Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан
²Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: мұнай, жыныс, экстракция, еріткіш, өлшем, бөлшек, седиментация, дисперстілік, спектроскопия.

Аннотация. Ұсынылған жұмыста энергияның альтернативті мұнай көздері ретінде қолдануға болатын, Батыс Қазақстанның мұнайбитумды жыныстарын зерттеу бойынша жұмыс жүргізілді. Зерттеу үшін Тюб-Қараған мен Мұнайлы-Мола кен орындарының мұнайбитумды жыныстары қолданылды. Мұнайбитумдардың құрамына мұнай енетін бөлігін минералды құрамдастан бөліп алу үшін, су - сілтілік экстракциялау мен Соксет қондырғысында органикалық еріткішпен экстракциялау әдістері пайдаланылды. Еріткіш ретінде спиртбензолды қоспа қолданылды. Органикалық еріткішпен экстракциялау әдісімен мұнайбитумды жыныстарының құрамы анықталды. Мұнайлы-Мола кенорнының мұнайбитумды жынысы, Тюб-Қараған кенорнының МБЖ қарағанда органикалық бөлікпен молырақ байытылғаны көрсетілген. Седиментациялық анализ әдісімен МБЖ минералды бөлігі бөлшектерінің өлшемдері анықталды. Мұнайбитумды жыныстардың минералды бөлігі полидисперсті болатындығы көрсетілген. Мұнайлы-Мола кенорнының жүйесі үшін минералды құрамдастар бөлшектерінің ең үлкен үлесі 03-0,38 мкм бөлшектер өлшеміне ие, Тюб-Қараған жүйесі үшін - 0,2-0,25 мкм. Мұнайбитумды жыныстарды ИҚ-спектроскопиялық зерттеуде, зерттелген мұнайбитумды жыныстарда парафинді және циклопарафинді көмірсутектердің болатындығы көрсетілген, СН₂- мен СН₃- топтарының енетіндігі анықталды. Алынған нәтижелер, Батыс Қазақстанның мұнайбитумды жыныстары энергияның альтернативті мұнай көзі ретінде қолданылуы мүмкін екендігін көрсетті.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 152 – 158

**IMPROVEMENT OF CLASSICAL PURIFICATION SCHEME OF
AQUEOUS SOLUTION OF MONOETHANOLAMINE FROM HEAT
RESISTANT COMPOUNDS, MINERALS AND SOLIDS**

N.S. Ivanov, Zh.Zh. Tilebergen, A.Z. Abilmagzhanov, M.Zh. Zhurinov

D. V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: nikolay.ivs@gmail.com

Keywords: monoethanolamine, treatment, recovery, refining, distillation.

Abstract. The results of research on distillation under various conditions were shown for the system of monoethanolamine-water and regenerated monoethanolamine solution from the oil refinery factory. The investigations were carried out at atmospheric pressure and at 3 kPa to vacuum, as well as dynamic conditions of vaporization. It is found that at a residual pressure of 3 kPa the regenerated solution containing with 10.6% MEA boils at 80 °C, but this does not affect the rate of evaporation, wherein the recovery rate was 48.1%. The best result was achieved by distillation at atmospheric pressure with additional fed working solution with fourfold volume when the first preassembled poor fraction recycled to distillation step of the second fraction. The work shows that the optimal variant of the MEA purification by using distillation process includes separation into two fractions with the return of the first poor fraction in the step of second distillation fraction, excepting use of steam. The proposed method allows to extract almost completely the MEA from technical solution without increasing volume, which allows the use of feeding fresh MEA and return it to the production cycle. It is shown that purified monoethanolamine solution by proposed method is a colorless solution with characteristic of amine odor. Mineral and mechanical impurities are heat-resistant and with resinous compounds remained in the bottoms, which can be utilized to obtain valuable substances.

УДК 66.067.8

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КЛАССИЧЕСКОЙ СХЕМЫ
ОЧИСТКИ ВОДНОГО РАСТВОРА МОНОЭТАНОЛАМИНА
ОТ ТЕРМОСТОЙКИХ СОЕДИНЕНИЙ, МИНЕРАЛЬНЫХ
И МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ**

Н. С. Иванов, Ж. Ж. Тилепберген, А. З. Абиьмагжанов, М. Ж. Журинов

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

Ключевые слова: моноэтанолламин, очистка, регенерация, нефтепереработка, разгонка.

Аннотация. Приведены результаты исследований по разгонке системы моноэтанолламин-вода и регенерированного раствора моноэтанолламина нефтеперерабатывающего завода при различных условиях. Исследования проводились как при атмосферном давлении, так и при разрежении до 3 кПа, а также в условиях динамического испарения. Установлено, что при остаточном давлении 3 кПа регенерированный раствор МЭА с содержанием 10,6% кипит при 80 °С, однако это практически не влияет на скорость испарения, при этом степень извлечения составляет 48,1%. Наилучший результат достигнут при перегонке при атмосферном давлении с дополнительной подпиткой рабочим раствором в четырехкратном объеме, если предварительно собранную первую бедную фракцию возвращать на стадию отгонки второй фракции. Проведенная работа показывает, что оптимальный вариант очистки МЭА методом отгонки включает разделение процесса на две фракции с возвратом первой бедной фракции на стадию отгонки второй фракции, исключая использование пара. Предложенный метод позволяет практически полностью

извлекать МЭА из технологического раствора без увеличения объема, что позволяет использовать подпитку свежим МЭА и возвращать его в производственный цикл. Очищенный по предложенному способу раствор моноэтаноламина представляет собой бесцветный раствор с характерным аминным запахом. Минеральные и механические примеси совместно с термостойкими и с смолистыми соединениями остаются в кубовом остатке, который затем можно утилизировать с получением ценных соединений.

Введение. Для очистки углеводородных газов от сероводорода в нефтехимической промышленности и от углекислого газа в аммиачной, наибольшее распространение получил процесс очистки моноэтаноламином, а за рубежом чаще используют диэтаноламин и совсем редко из-за малой поглотительной способности – триэтаноламин [1-3]. Используют также и сложные смеси, содержащие аминспирты [4-6].

Очистка газа проводится в две ступени. Поступающий на очистку газ попадает в сепаратор для отделения сопутствующего ему конденсата. Выходящий с верха сепаратора газ направляется в низ абсорбционной колонны, где, поднимаясь вверх, он контактирует на тарелках (или насадке) с 15-17 %- водным раствором МЭА, подаваемого в колонну сверху [2].

Выходящий с низа колонны насыщенный раствор МЭА нагревается в теплообменниках до 80-90 °С регенерированным раствором МЭА и поступает в десорбер. Десорбер представляет собой колонный аппарат, оборудованный 14-16 ситчатыми или желобчатыми тарелками и работающий при давлении 0,15-0,20 МПа. После удаления сероводорода и диоксида углерода регенерированный МЭА вновь подается в абсорбционные колонны.

В результате побочных реакций моноэтаноламина с диоксидом углерода и присутствующими в углеводородном газе кислородом, сероуглеродом, тиооксидом углерода и другими соединениями образуется сложная смесь, имеющая высокие температуры кипения [7]. С сероводородом, например, в присутствии кислорода образуется тиосульфат, не регенерируемый в условиях очистки моноэтаноламином. Количество образующихся побочных продуктов примерно 0,5 % (масс.) на циркулирующий раствор МЭА. В результате накопления продуктов окисления, изначально не обладающий коррозионными свойствами раствор МЭА способствует разрушению оборудования, что дополнительно приводит к образованию механических примесей. Во избежание накопления в системе нерегенерируемых продуктов часть раствора МЭА с низа десорбера насосом направляется на разгонку в колонну, куда подается раствор щелочи. Выделившиеся при разгонке водяные пары моноэтаноламина возвращаются в десорбер, остаток высококипящих продуктов сбрасывается в канализацию.

Экспериментальная часть. Классическая разгонная технология очистки характеризуется большими потерями, достигающими 40%, что приводит к необходимости постоянной подпитки системы свежим МЭА [8]. Модернизированные варианты позволяют извлекать МЭА более полно, однако отгонка с паром приводит к тому, что общий объем полученного раствора превышает изначальный, либо на выходе образуется 2 фракции [9, 10]. Существуют также и альтернативные технологии, основанные не на разгонке. Авторы [11] предлагают использовать обратный осмос через полупроницаемые мембраны из полисульфонамида с пористостью 65-70% или из этилцеллюлозы с пористостью 68-72%. Предложенный метод предполагает предварительную очистку рабочего раствора от механических примесей и ограничивается сроком службы мембран. Также предложена схема очистки от смолистых веществ посредством фильтрации через активированное углеродное волокно со степенью обгара 20-45% [12]. В работе [13] описано применение нитрата калия в качестве ингибитора процессов окисления МЭА. Указано, что данная добавка при повышении температуры разрушает гидратные комплексы образованные моноэтаноламином, что улучшает процесс регенерации, увеличивает выход кислых компонентов, а также обладает высоким пассивирующим действием для различных образцов сталей.

В данной работе разгонка проводилась четырьмя способами:

- 1) Без подпитки рабочим раствором и паром при пониженном давлении;
- 2) Без подпитки рабочим раствором, вторая фракция отгонялась с паром;
- 3) С четырехкратной подпиткой рабочим раствором, вторая фракция отгонялась с паром, процесс проводился в условиях динамического испарения;
- 4) С четырехкратной подпиткой рабочим раствором, вторая фракция отгонялась при подпитке первой фракцией.

Определение МЭА проводилось титриметрически в присутствии индикатора метилрота [14].

Результаты и их обсуждение. Моноэтаноламин – густая маслянистая жидкость с температурой кипения 170 °С, смешивается с водой в любых соотношениях [15]. На рисунке 1 представлены зависимости температуры кипения и концентрации МЭА в конденсате от его начальной концентрации в растворе, содержащем 3,5% гидроксида натрия. Применительно к регенерированному МЭА при добавлении щелочи к раствору, содержащему тиосульфаты, образуется гипосульфит натрия и выделяется свободный амин. Также оставшиеся после регенерации углекислый газ и сероводород переходят в карбонат и сульфид натрия соответственно, что исключает их выброс в атмосферу. Обе зависимости имеют излом в области концентраций выше 85%. Наибольший интерес представляет зависимость концентрации МЭА в конденсате. Согласно рисунку 1, даже при незначительном содержании воды в растворе концентрация МЭА на выходе не превышает 20%. Даже при больших концентрациях МЭА в растворе, в отгоне будет преобладать вода, соответственно для полного извлечения МЭА с паром, последнего потребуется в большом количестве.

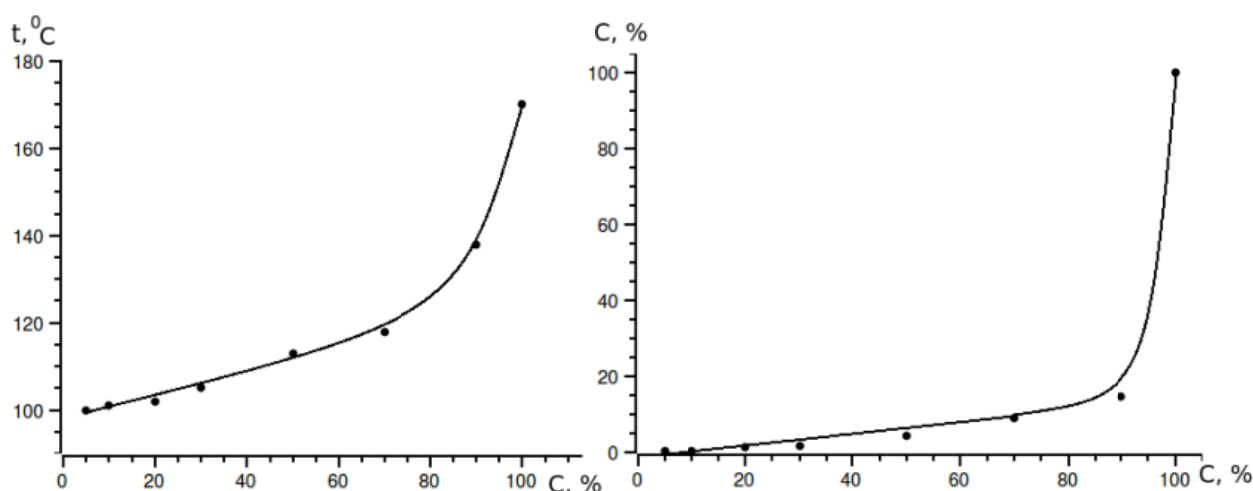


Рисунок 1 – Зависимость температуры кипения и концентрации МЭА в конденсате от его начальной концентрации в растворе

Далее работы проводились раствором МЭА, регенерированным после очистки углеводородных газов. Состав раствора приведен в таблице 1. Регенерированный раствор МЭА представляет собой жидкость желтого цвета с ярко-выраженным запахом сероводорода, после перегонки – бесцветный раствор со слабым аминным запахом.

Таблица 1 – Состав регенерированного раствора МЭА

Наименование продукта	Показатели качества	Ед. изм.	Значение
Регенерированный раствор МЭА	Содержание сероводорода	г/дм ³	1,12
	Содержание тиосульфатов	г/дм ³	3,84
	Содержание углеводов	мг/дм ³	1,98
	Концентрация МЭА	%	10,55

По первому способу не удастся достичь приемлемого извлечения МЭА, поскольку при уменьшении объема раствора в испарителе повышается его плотность и температура кипения в следствие увеличения концентрации неорганических соединений, в результате чего испарение практически прекращается.

По второму способу отгонке подвергалось 250 мл раствора с отгонкой второй фракции с паром, концентрация щелочи 10%. На рисунке 2 представлена зависимость концентрации МЭА на выходе из испарителя от времени. Последняя точка на кривой соответствует окончанию сбора первой фракции, при этом ее объем составил 203,5 мл с концентрацией МЭА 4,2%. Далее

отгонялась вторая фракция с паром. После окончания перегонки общий объем составил 500 мл с концентрацией МЭА 5,61%, извлечение составило 106%, однако общий объем увеличился вдвое, излишки образовались за счет возврата связанного МЭА.

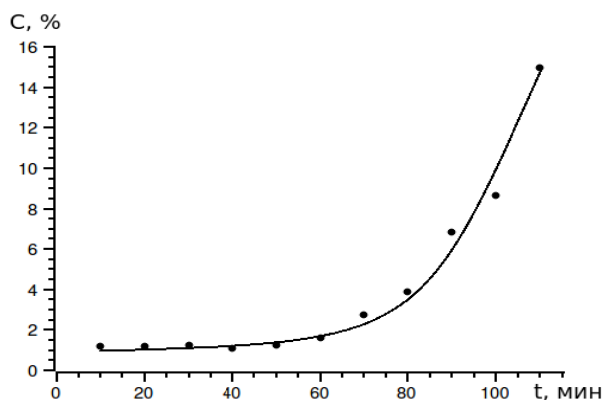


Рисунок 2 – Зависимость концентрации МЭА на выходе от времени перегонки

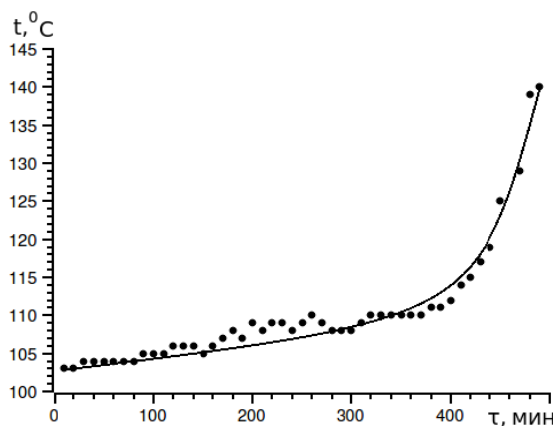


Рисунок 3 – Зависимость температуры кипения раствора от времени

По третьему способу в испаритель заливалось 250 мл, при достижении температуры кипения в испаритель непрерывно подается рабочий раствор со скоростью равной скорости испарения, чтобы поддерживать постоянный объем, всего подвергнут переработке 1 л раствора. Поскольку концентрация МЭА на выходе из испарителя значительно ниже, чем на входе, происходит постепенное повышение содержания МЭА в растворе, о чем согласно рисунку 3, можно судить по росту температуры кипения раствора. На рисунке 4 представлено изменение концентрации МЭА на выходе из испарителя. При достижении 140 °C отгонялась вторая фракция с паром. Несмотря на то, что МЭА является термически стабильным, дальнейшее повышение температуры приведет к испарению смолистых веществ [16]. Также устойчивые к умеренному нагреванию аминоспирты способны окисляться под действием кислорода. В первую очередь окисляются концевые ОН-группы в карбоксильные (-COOH), затем в образовавшихся молекулах аминокислот разрывается связь С-N с получением оксиуксусной (гликолевой) кислоты, а из нее – щавелевой и т.д. [17]. По указанному способу получено 1 фракции 745 мл с концентрацией 4,81%, второй фракции 750 мл с концентрацией 13,05, общий объем 1495 мл с концентрацией 9,16%. По сравнению со вторым вариантом увеличение конечного объема составило 1,5 раза.

По четвертому способу отгонку проводили аналогично третьему варианту, за исключением того, что вторую фракцию отгоняли не с паром, а при подаче первой бедной фракции. Всего после отгонки получено 927 мл раствора с концентрацией 9,94%. Этот вариант является наиболее предпочтительным, поскольку извлечено 94,2% МЭА без увеличения объема раствора на выходе.

Для сокращения производственных затрат была исследована зависимость концентрации МЭА в отгоне от концентрации щелочи. Согласно таблице 2, содержание щелочи незначительно влияет на эффективность отгонки, однако при содержании щелочи менее 2% происходит выброс сероводорода в атмосферу.

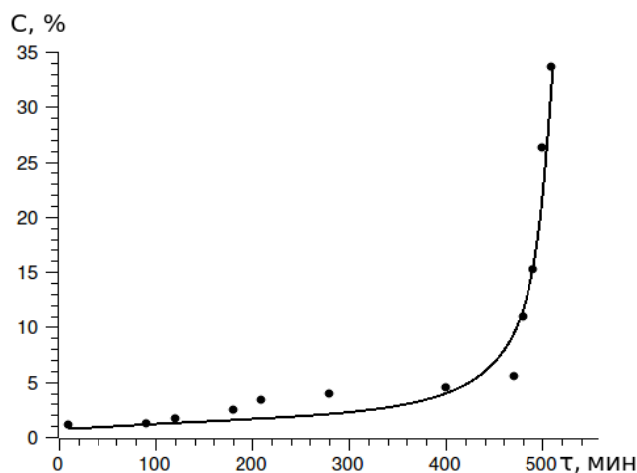


Рисунок 4 – Зависимость концентрации МЭА на выходе из испарителя от времени

Таблица 2 – Влияние концентрации щелочи на эффективность отгонки

С NaOH, %	1,57	2,7	5,3	19,8
С МЭА, %	10,8	10,7	11,0	9,4

Заключение. Таким образом, проведенная работа показывает, что оптимальный вариант очистки МЭА методом отгонки включает разделение процесса на две фракции с возвратом первой бедной фракции на стадию отгонки второй фракции, исключая использование пара. Предложенный метод позволяет практически полностью извлекать МЭА из технологического раствора без увеличения объема, что позволяет использовать подпитку свежим МЭА и возвращать его в производственный цикл. Кубовый остаток можно утилизировать с получением ценных соединений [18-20].

Источник финансирования исследований. Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по проекту 0251/ГФ4

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Демиденко Н.М. и др. Аммиак. Вопросы технологии. Донецк: Новая печать, 2001.
- [2] Саркисянц Г.А., Беньяминович О.А., Кельцев В.В., Полозков В.Т., Халиф А.Л., Ходанович И.Е. Переработка и использование газа. М.: ГНТИ Нефтяной и горно-топливной литературы, 1962.
- [3] Рамм В.М. Абсорбция газов.- М.: Химия, 1966. - 768 с.
- [4] Кравченко Б.В., Островская А.И., Никитина Э.Ф., Пахно Е.Н., Лозовая В.И., Пильноватых Л.В. Абсорбент для очистки газов от диоксида углерода, Патент НА № 1695553 . Оpubл. 25.06.93.
- [5] Нититина Э.Ф., Польоха А.М., Кравченко Б.В., Островская А.И., Стасюк Л.М., Демиденко И.М., Заблуда М.В., Ролик В.В., Фоменко С.Д., Коломийченко В.В., Артюшин С.Ю., Рукавцова М.Г., Пахно Е.Н. Абсорбент для очистки газов от диоксида углерода, Патент РФ № 2054958. Оpubл. 27.02.96.
- [6] Нититина Э.Ф., Янковский Н.А., Польоха А.М., Кравченко Б.В., Островская А.И., Стасюк Л.М., Добровольский В.С., Демиденко И.М., Коломийченко В.В. Способ очистки газов от двуокиси углерода, Патент РФ № 1981362. Заявл. 8.09.91. Оpubл. 20.03.93.
- [7] Язвикова Н.В. Автореферат. Химические превращения моноэтаноламина при очистке газов от диоксида углерода. М.: ГИАП, 1972.
- [8] Семенов В.И. Производство аммиака. М.: Химия, 1985, с. 109-112.

- [9] Туголуков А.В., Степанов В.А., Федосеенко Д.В., Пономаренко В.В., Шуплик О.Ю., Остапенко С.В. Способ утилизации отработанного раствора моноэтаноламина системы очистки конвертированного газа аммиачного производства. Патент РФ № 2223943. Оpubл. 20.02.2004.
- [10] Кравченко Б.В., Островская А.И., Янковский Н.А., Польоха А.М., Никитина Э.Ф. и др. Способ очистки водного раствора моноэтаноламина Патент РФ №2083554. Оpubл. 10.07.1997.
- [11] Амирханян В.В., Каталевский Е.Е., Гончаров Н.С., Березин Г.И. и др. Способ очистки раствора моноэтаноламина от смолистых веществ. Патент СССР №943226. Оpubл. 15.07.82. Бюлл. №26.
- [12] Терещенко Л.Я., Чупалов В.С., Уханова Е.И., Фридман Л.И., Жаворонкова Н.Е., Корнилова Л.В., Иванов Е.Г., Смирнов А.Н. Фильтр для очистки растворов моноэтаноламина от смолистых веществ и механических примесей. Патент РФ № 2046629. Оpubл. 27.10.1995.
- [13] Есипов Д.В., Анищенко О.В. Совершенствование процесса регенерации раствора моноэтаноламина абсорбента кислых газов в процессах очистки углеводородов. *Международный журнал экспериментального образования* 2010. №2. С.63-64.
- [14] Алтунджи С.В., Бухарин В.В., Адобкина Е.А. и др. Производство и применение жидкой углекислоты. М.: Пищепромиздат, 1959. – 146с.
- [15] Павлов Б.А. Курс органической химии. М.: Издательство «Химия», 1965. 686с.
- [16] Проблемный информационный сборник. Постоянная рубрика. Прогрессивная техника и технология. Методы очистки природного газа справочно-информационное обслуживание. ВНИИГАЗПРОМ выпуск No 2. - Москва. 1988 г. 18 С.
- [17] Sigmund P.W., Butwell K.F., Wussler A.J. HS process removes H₂S selectively// *Hydrocarbon Processing*. 1981. V.60. № 5. P.118-124.
- [18] Фахрутдинов Р.З., Кемалов А.Ф., Ганиева Т.Ф., Дияров И.Н., Чекашов А.А., Закиев Ф.А., Надыршин Р.Г., Ахметова А.Н., Насретдинов Т.Г., Лутфуллин Р.А., Шафиков Р.Х., Мингазетдинов Р.Ф., Кемалов Р.А., Фахрутдинов Б.Р., Шаламова О.И. Катионактивная адгезионная присадка к битумам. Патент РФ № 2185401. Оpubл. 20.07.2002.
- [19] Евстифеев Е.Н, Смирнов В.Н, Вакуленко И.И, Межов В.Д, Попова В.Л, Паршиков Г.Д, Сайфутдинов Н.И. Связующее теплового отверждения для изготовления литейных стержней и форм. Патент РФ № 1132415. Оpubл. 27.05.1996
- [20] Барштейн В.Ю., Шульга С.М., Мельникова Н.В. Опыт утилизации отходов процессов очистки технологических газов и производства углекислоты // Тезисы докладов II Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов» Харьков. 2005, С. 173.

REFERENCES

- [1] Demidenko N. M., etc. Ammonia. Questions of technology. Donetsk: New seal. **2001**. (in Russ.).
- [2] Sarkisyants G. A., Benyaminovich O. A., Keltsev V. V., Polozkov V. T., Caliph A.L., Hodanovich I.E. Processing and use of gas. M.: GNTI of Oil and mountain and fuel literature. **1962**. (in Russ.).
- [3] Ramm V. M. Absorption of gases. M.: Himija, **1966**, 768 p.(in Russ.).
- [4] Kravchenko B. V., Ostrovskaya A.I., Nikitina E.F., Pakhno E.N., Lozovaya V. I., Pilnovatykh L.V. Absorbent for purification of gases of Carbon dioxide. NA patent № 1695553. Opubl. 25.06.93. (in Russ.).
- [5] Nititin E.F., Polyokh A.M., Kravchenko B. V., Ostrovskaya A.I., Stasyuk L.M., Demidenko I.M., Zabluda M. V., Roller V.V., Fomenko S.D., Kolomiychenko V. V., Artyushin S.Yu., Rukavtsova M. G., Pakhno E.N. Absorbent for purification of gases of Carbon dioxide. Patent RF № 2054958. Opubl. 27.02.96. (in Russ.).
- [6] Nititin E.F., Yankovsky N. A., Polyokh A.M., Kravchenko B. V., Ostrovskaya A.I., Stasyuk L.M., Dobrovolsky V. S., Demidenko I.M., Kolomiychenko V. V. Way of Purification of Gases from Carbon dioxide. Patent RF № 1981362. Zayavl. 8.09.91. Opubl. 20.03.93. (in Russ.).
- [7] Yazvikova N. V. Abstract. Chemical transformations of monoethanol amine at purification of gases of carbon dioxide. M.: GIAP, **1972**. (in Russ.).
- [8] V. I. Semenov. Production of ammonia. M.: Himija, **1985**, 109-112. (in Russ.).
- [9] Tugolukov A.V., Stepanov V.A., Fedoseenko D.V., Ponomarenko V. V., Shuplik O. Yu., Ostapenko S. A way of utilization of the fulfilled solution of monoethanol amine of system of purification of the converted gas of ammoniac production. Patent № 2223943. 2.20.2004. (in Russ.).
- [10] Kravchenko B. V., Ostrovskaya A.I., Yankovsky N. A., Polyokh A.M., Nikitina E.F. Way of Cleaning of water solution Monoethanol amine. Patent № 2083554. Opubl.7.10.1997. (in Russ.).
- [11] Amirkhanyan V. V., Katalevsky E.E., Goncharov N. S., Berезин G. I. Way of purification of solution of monoethanol amine of resinous substances. USSR Patent № 943226. Opubl. 15.07.82 Bjuull. № 26. (in Russ.).

[12] Tereshchenko L.Ya., Chupalov V. S., Ukhanova E.I., Friedman L.I., Zhavoronkova N. E., Kornilov L.V., Ivanov E.G., Smirnov A.N. Filter for purification of solutions of monoethanol amine of resinous substances and mechanical impurity. RF Patent № 2046629. Opubl. 10.27.1995. (in Russ.).

[13] Yesipov D.V., Anishchenko O. V. Improvement of process of regeneration of solution of monoethanol amine of absorbent of sour gases in processes of purification of hydrocarbons. International magazine of experimental education №2. **2010**, 63-64. (in Russ.).[14] Altundzhi S.V., Bukharin V. V., Adobkin E.A., etc. Production and use of liquid carbonic acid. M.: Pishchepromizdat, **1959**, 146. (in Russ.).

[15] Pavlov B. A. Course of organic chemistry. M.: Himija. publishing house, **1965**, 686 p. (in Russ.).

[16] Problem information collection. Constant heading. Progressive equipment and technology. Methods of purification of natural gas reference service. VNIIGAZPROM release of № 2. Moscow. 1988, 18. (in Russ.).

[17] Sigmund P.W., Butwell K.F., Wussler A.J. HS process removes H₂S selectively//Hydrocarbon Processing. **1981**, 60, 5, 118-124. (in Eng).

[18] Fakhruddinov R. Z., Kemalov A.F., Ganiyeva T.F., Diyarov I.N., Chekashov A.A., Zakiyev F.A., Nadyrshin R. G., Akhmetova A.N., Nasretdinov T.G., Lutfullin R. A., Shafikov R. H., Mingazetdinov R. F., Kemalov R. A., Fakhruddinov B. R., Shalamova O. I. Kationaktivnaya adhesive additive to bitumens. RF Patent № 2185401. Opubl. 7.20.2002. (in Russ.).

[19] Evstifeev E.N., Smirnov V.N., Vakulenko I.I., Mezhev V.D., Popova V. L., Parshikov G.D., Sayfutdinov N. I. Binding thermal hardening for production of wafer cores and forms. RF Patent № 1132415. Opubl. 5.27.1996. (in Russ.).

[20] Barstein V. Yu., Shulga S.M., Melnikova N. V. Experience of recycling of processes of purification of technological gases and production of carbonic acid. Theses of reports of the II International conference. Cooperation for a Solution of the Problem of Waste. Kharkiv, **2005**. 173 p. (in Russ.).

МОНОЭТАНОЛАМИННИҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІСІН ЫСТЫҚҚА ТӨЗІМДІ ҚОСЫЛЫСТАРДАН, МИНЕРАЛДЫ ЖӘНЕ МЕХАНИКАЛЫҚ ҚОСПАЛАРДАН ТАЗАЛАУДЫҢ КЛАССИКАЛЫҚ СХЕМАСЫН ЖЕТІЛДІРУ

Н.С. Иванов, Ж.Ж. Тілепберген, А.З. Абилямагжанов, М.Ж. Жұрынов

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

Түйін сөздер: моноэтанолламин, тазалау, қайта қалпына келтіру, мұнайды өңдеу, айдау.

Аннотация. Әр түрлі жағдайларда мұнай өңдеу зауытынан шыққан қайта қалпына келтірілген моноэтанолламин ерітіндісін және моноэтанолламин су жүйесін айдау бойынша алынған зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу жұмыстары атмосфералық қысымда, 3 кПа-ға дейін сейілтілген ауада, және динамикалық булану жағдайларында жүргізілді. 3 кПа-ды қысымда 10,6 % қалпына келтірілген МЭА бар ерітіндісі 80 °С-да қайнайтындығы анықталды, дегенмен бұл булану жылдамдығына әсер етпейді, осы кезде бөліп алу дәрежесі 48,1%-ға тең. Бірінші кезеңнен алдын ала жинап алынған кедей фракцияны екінші фракцияны айдау кезеңіне қайтаратын болсақ, атмосфералық қысымда көлемі төрт есе көп болған жұмысшы ерітіндісін қосқан кезде ең оңтайлы нәтижеге қол жеткізілді. Жүргізілген жұмыс нәтижелері МЭА-ды айдау әдісі арқылы тазалаудың оңтайлы нұсқасы бұл - буды қолданбай-ақ, үдерісті екі фракцияға бөлу, яғни бірінші кезеңнен алынған кедей фракцияны екінші фракцияны айдау кезеңіне қайтару болып табылатындығын көрсетеді. Ұсынылған әдіс МЭА-ды технологиялық ерітіндіден, көлемін көбейтпей-ақ, дерлік толығымен бөліп алуға мүмкіндік береді, бұл жаңа МЭА-ды қосып, оны өндірістік циклға қайтаруға мүмкіндік береді. Ұсынылған әдіс бойынша тазаланған моноэтанолламин ерітіндісі өзіне тән аминдік иісі бар түссіз ерітіндіні көрсетеді. Минералды және механикалық қоспалар ыстыққа төзімді және шайырлы қосылыстармен бірге түбінде қалып, оларды пайдалы қосылыстар алу мақсатында қайта өңдеуге болады.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 159 – 164

UDC 665.622.43

STUDY OF MICROSTRUCTURE AND STRUCTURAL CHANGES OF WATER-OIL EMULSIONS FROM KENLYK AND UZEN OIL FIELDS**A.K. Zharmagambetova¹, N.Zh. Tumabayev¹,
A.I. Jumekeyeva¹, A.S. Auyezkhanova¹, B.H. Abdrahman²**¹D. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstanzhalima@mail.ru**Keywords:** water-oil emulsions, oil fields, reagents, viscosity, oil microstructure.

Abstract. The main characteristics of oil-water emulsions of Kenlyk (Souths-Oil, Kyzylorda) and Uzen (Zhanaozen) deposits have been studied. Element composition of the emulsions has been determined with X-ray fluorescence analysis. Predominant amounts of chlorine and calcium ions in the both mixtures have been identified. It was established that the dynamic viscosity of Uzen emulsion was 2 times higher than for Kenlyk one at the same conditions. Microstructure and structural changes in water emulsions were studied by optical microscopy. Aggregation of water drops by the processes of flocculation and coalescence were observed during prolonged storage time. The flocculation process in emulsion of Uzen deposit continued intensively throughout the period of observation (6 months). The findings indicate a greater stability of oil-water emulsion of Uzen field. These data allow to select correctly the components of demulsifiers for efficient separation of oil-water emulsions in the fields of Kenlyk (Souths-Oil, Kyzylorda) and Uzen (Zhanaozen) deposits.

УДК 665.622.43

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ
И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ КЕНЛЫК И УЗЕНЬ****А.К. Жармагамбетова¹, Н.Ж.Тумабаев¹,
А.И. Джумекеева¹, А.С. Ауезханова,¹ Б.Х.Абдрахман²**¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: водонефтяные эмульсии, нефтяные месторождения, реагенты, вязкость, микроструктура нефти.

Аннотация. Представлены основные характеристики водонефтяных эмульсий месторождений Кенлык (Саутс-ойл, Кызылорда) и Узень (Жанаозен) нефтей. Рентгенофлуоресцентным методом анализа был определен элементный состав, показано преобладающее количество ионов хлора и кальция в эмульсиях обоих месторождений. Установлено, что динамическая вязкость узеньской эмульсий при одинаковых условиях в 2 раза выше, чем кенлыкской. Исследования микроструктуры и структурных изменений водонефтяных эмульсий осуществлялись методом оптической микроскопии. Показано укрупнение капель воды при длительном хранении, причем процесс флокуляции в узеньской эмульсии в отличие от кенлыкской интенсивно продолжался в течение всего времени наблюдений (6 месяцев). Результаты исследований указывают на большую устойчивость водонефтяной эмульсии месторождения Узень. Полученные данные позволяют осуществлять направленный подбор компонентов деэмульгаторов для эффективного разложения устойчивых водонефтяных эмульсий на месторождениях.

Введение. На всех этапах добычи нефти используется вода, которая легко образует с нефтью высоковязкие водонефтяные эмульсии [1-11], разрушение которых значительно осложняет процесс добычи, транспортировки и переработки нефти и является причиной существенного увеличения себестоимости нефти.

Процесс разрушения нефтяных эмульсий зависит, в первую очередь, от состава нефти, плотности, вязкости, температурных режимов, интенсивности перемешивания, применения специальных реактивов. Знание состава и свойств эмульсий определенных месторождений значительно облегчает выбор метода разложения и извлечения из них воды.

Началом процесса образования эмульсий является появление капель воды в нефти, которые до момента стабилизации могут коалесцировать, образуя водную фазу. Исследования эмульсий показали [13], что капли воды могут различаться по размеру от менее 1 мкм до более 1000 мкм. Важным фактором формирования эмульсии является наличие эмульгатора и его природа. Природные эмульгаторы сосредоточены в высококипящих полярных фракциях сырой нефти (асфальтены, смолы, растворимые органические кислоты и основания). Эти соединения являются основными составляющими межфазных пленок, окружающих капли воды, которые придают эмульсии стабильность. В настоящее время существует большое количество способов и устройств, а также различных их комбинаций для воздействия на водонефтяные эмульсии и их полное разрушение [14-20].

К основным характеристикам нефтяных эмульсий относят степень их разрушения за определенный период времени, эффективную (в ряде случаев структурную) вязкость, средний поверхностно-объемный диаметр эмульгированных капель водной фазы. В совокупности эти параметры отражают интенсивность эмульгирования нефти, ее физико-химические свойства и адсорбцию эмульгатора. Устойчивость нефтяных эмульсий зависит от величины глобул воды (ее дисперсности), плотности и вязкости нефти, содержания в ней легких фракций углеводородов, эмульгаторов и стабилизаторов эмульсии, а также от состава и свойств эмульгированной воды [14].

В предлагаемой работе были проведены сравнительные исследования микроструктуры и структурных изменений реальных водонефтяных эмульсий, отобранных на месторождениях Кенлык (Саутс-Ойл, Кызылорда) и Узень (Жанаозен).

Методы исследования

Элементный состав исходных эмульсий месторождений Кенлык (Саутс-Ойл) и Узень определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе X-Calibur компании Xenometrix (Израиль) в диапазоне от углерода до фермия в концентрациях начиная от долей ppm и до 100%.

Определение динамической вязкости эмульсий, а также товарных нефтей обоих месторождений проводили в соответствии с ГОСТ 1929-87, с применением ротационного реометра фирмы «BROOKFIELD» модель «EURO Phisics RHEO – 2000» (Великобритания) с использованием термостатируемой цилиндрической измерительной системы МК-СС 45 типа цилиндр-цилиндр и измерительного цилиндрического элемента МВ-СС 45.

Исследование микроструктуры и структурных изменений водонефтяных эмульсий проводили с помощью микроскопа Levenhuk D320L Digital с цифровой видеокамерой, оснащенный двухлинзовым конденсором Аббе и четырьмя ахроматическими объективами.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофлуоресцентным методом был установлен элементный состав исходных эмульсий (таблица 1). В составе эмульсий преобладают анионы хлора и катионы кальция.

Таблица 1 – Элементный состав водонефтяной эмульсии месторождений Кенлык и Узень

Образцы	Элементы				
	Cl	Ca	Fe	Br	Na
Товарная нефть (Кенлык)	0,000	0,038	0,001	0	0,000
Исходная водонефтяная эмульсия месторождения Кенлык	4,280	0,166	0,003	0	0,069
Товарная нефть (Узень)	0,000	0,015	0,018	0,000	0,000
Исходная водонефтяная эмульсия месторождения Узень	6,200	0,100	0,010	0,015	0,000

Изучение динамической вязкости эмульсий (рисунок 1), а также товарных нефтей обоих месторождений проводили в соответствии с ГОСТ 1929-87, с применением ротационного реометра фирмы «BROOKFIELD» модель «EURO Physics RHEO – 2000» (Великобритания).

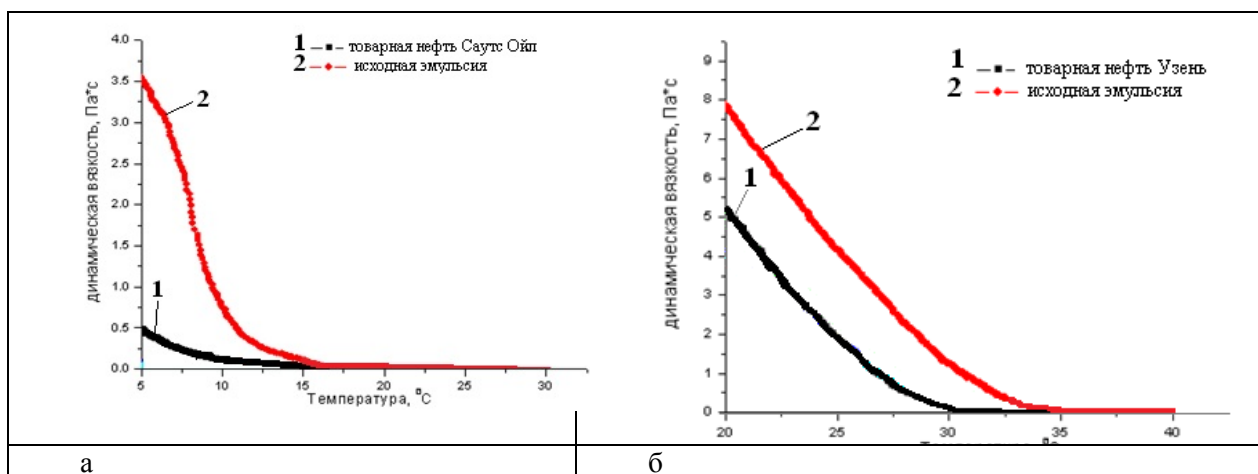


Рисунок 1 - Кривые зависимости динамической вязкости от температуры товарной нефти и водонефтяной эмульсии месторождений Кенлык (а) и Узень (б)

Узеньская товарная нефть и эмульсия, в отличие от кенлыкской, характеризуются значительно более высокими величинами динамической вязкости. Снижение вязкости в зависимости от температуры осуществляется постепенно, достигая минимума при 30°C. При температуре 20°C динамическая вязкость эмульсии составляет 8 Па*с, а у товарной нефти – 5,3 Па*с (рисунок 1, б). Резкое снижение динамической вязкости в зависимости от температуры наблюдается у кенлыкской эмульсии: уже при температуре 10°C ее значение соответствует величине, характерной для соответствующей товарной нефти (рисунок 1, а).

Методом оптической микроскопии можно наблюдать формирование эмульсий, количественно оценивать эмульсию воды в нефти, изменение ее структуры во времени. Исследование микроструктуры и структурных изменений водонефтяных эмульсий проводили, снимая еженедельно микрофотографии реальных эмульсий месторождений Кенлык и Узень.

Анализ полученных результатов показывает общую тенденцию к укрупнению капель воды, причем формирование более крупных частиц протекает одновременно через процесс флокуляции и коалесценции. Для эмульсии месторождения Кенлык (Саутс-Ойл) средний диаметр капель воды при длительном хранении (более 4-х месяцев) меняется от 50-100 мкм до 200-250 мкм, а для эмульсии месторождения Узень - от 100-150 мкм до 300 мкм (рисунки 2, 3). Следует отметить полидисперсность эмульсий обоих месторождений.

При формировании эмульсии процесс флокуляции начинается с гидрофобных взаимодействий пленок, окружающих капли, что приводит к агрегации отдельных капель. Данные микроскопических исследований подтверждают это. Дальнейшее слияние (коалесценция) осложняется стерическими затруднениями, сложностью сближения гидрофобных объемных асфальтен-смоляных поверхностных пленок, что особенно характерно для эмульсий узеньского месторождения.

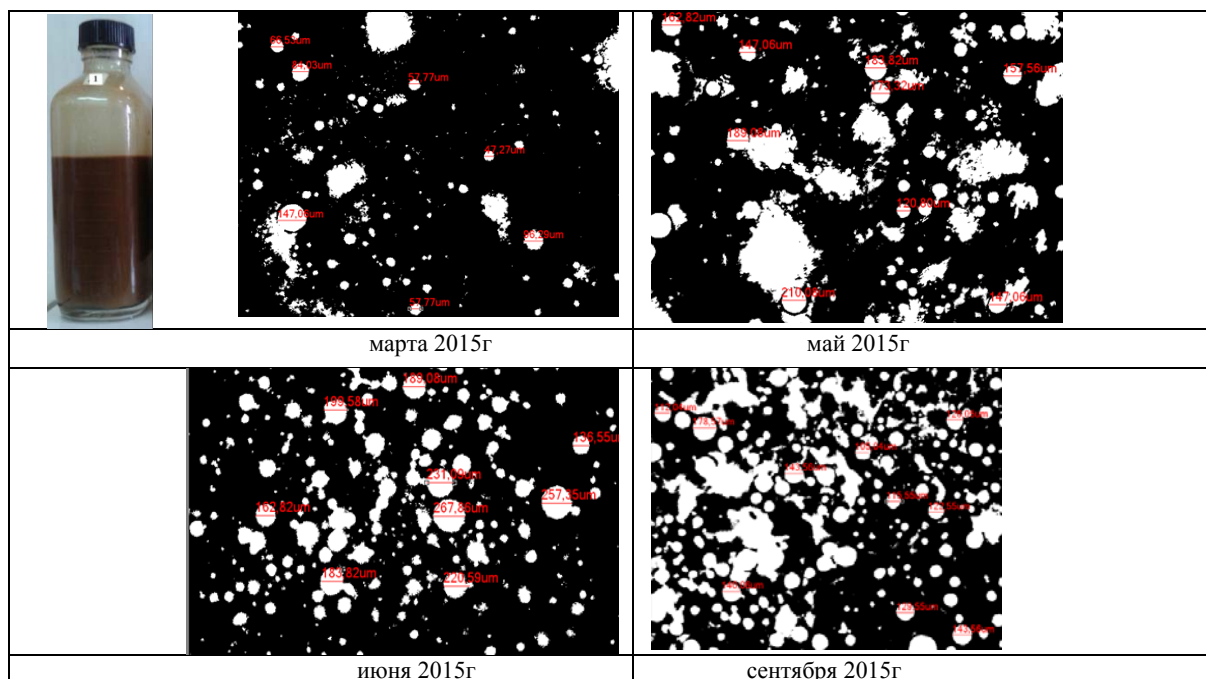


Рисунок 2 - Изменение структуры водонефтяной эмульсии месторождения Кенлык (Саутс-Ойл)

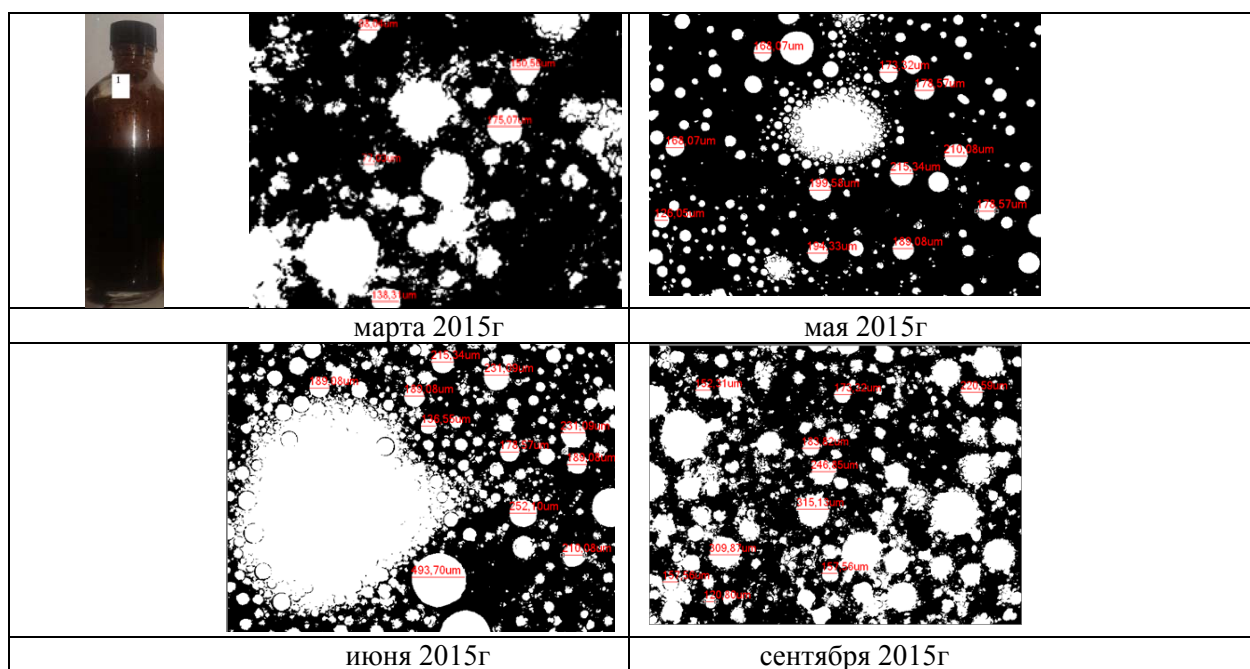


Рисунок 3 - Изменение структуры водонефтяной эмульсии месторождения Узень

Так, например, через 3 месяца (июнь) в эмульсии месторождения Кенлык (рисунок 2) преобладает процесс коалесценции, а в узеньской водонефтяной эмульсии интенсивно протекает процесс флокуляции с образованием крупных агломератов, состоящих из множества мелких капель воды (рисунок 3).

Поскольку процесс формирования эмульсий протекает в соляных растворах пластовых вод, то мицеллы сольватированы, вокруг них образуется двойной электрический слой, который подобно адсорбционным оболочкам, защищает частицы дисперсной фазы от слипания, что также препятствует расслоению эмульсии. Схематически процесс формирования исследуемых реальных эмульсий можно представить следующим образом (рисунок 4).

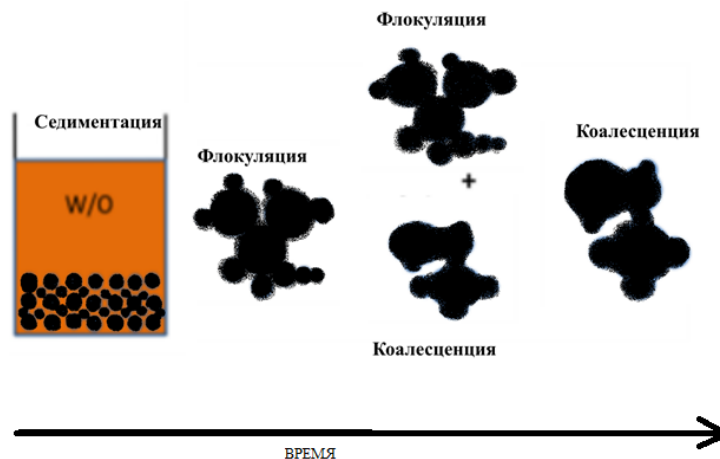


Рисунок 4 - Схема формирования водонефтяной эмульсии во времени

Следует отметить, что расслоения исследуемых реальных эмульсий без введения в них деэмульгатора не происходило даже по истечении длительного срока хранения обеих эмульсий.

Выводы. Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о различии эмульсий двух казахстанских месторождений, механизма их формирования. Полученные данные позволяют осуществлять направленный подбор компонентов деэмульгаторов для эффективного разложения устойчивых водонефтяных эмульсий на месторождениях.

Работа выполнена в рамках научно-технической программы «Разработка и внедрение в производство технологий получения флотореагентов из технической серы, новых катализаторов и химических реагентов, используемых в нефтегазовой отрасли» (0060/ПЦФ-13).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rondon M., Bouriat P., Lachaise J. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action, «Energy & Fuels», vol. 20, 2006, pp.1600-1604.
- [2] D. Christophe, A. David, S. Anne, G. Alain, B. Patrick. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology, «Journal of Colloid and Interface Science», vol. 297, № 2, 2006, pp. 785-791.
- [3] Небогина Н.А., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Особенности группового состава и реологии водно-нефтяных систем, Нефтепереработка и нефтехимия, № 1, 2008, С. 21-24.
- [4] Оразбекулы Е. Модифицированный сополимер малеинового ангидрида и его модельные соединения – новые химические реагенты для подготовки нефтей к транспортировке и переработке: диссерт. ... докт. филос. (PhD): Алматы, 2013. – 120 с.
- [5] Жармагамбетова А.К., Берсугуров К., Тумабаев Н.Ж., Джумекеева А.И. Исследование процесса отстаивания водонефтяной эмульсии месторождения Узень, Известия НАН РК, Серия хим., №5, 2014, С.3-6.
- [6] Dimitrov, A. N., Yordanov, D. I. and Petkov, P. S. «Study on The Effect of Demulsifiers on Crude oil and Petroleum Products, Int. J. Environ. Res.», vol.6, №2, 2012, pp.435-442.
- [7] Th.F. Tadros. Emulsion Formation and Stability, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013, 75 p.
- [8] P. Hajivand, A. Vaziri. Optimization of Demulsifier Formulstion for Sepsrstion of Water from Crude Oil Emulsions, «Braz. J. Chem. Eng.», vol.32, № 1, 2015, pp.107-118.
- [9] Ермаков С.А., Мордвинов А.А. О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий, Нефтегазовое дело, №1, 2007, С.36-40.
- [10] S.L. Kokal, A. Al Ghamdi. Oil/Water Separation Experience From a Large Oil Field, «Society of Petroleum Engineers», vol. 21, №3, 2006, pp. 365-371.
- [11] M.K. Poindexter, Sh. Chuai, R.A. Marble, S. Marsh. The Key to Predicting Emulsion Stability: Solid Content, «Society of Petroleum Engineers», vol. 21, №3, 2006, pp. 357 – 364.
- [12] Борозна А.О. Отработка технологии подготовки нефтешламовой жидкости, обеспечивающей минимизацию удельного расхода реагента – деэмульгатора и улучшение качества рекуперированной нефти, Подготовка нефти и газа, №11, 2012, С. 92-97.
- [13] Araujo, A.M., L.M. Santos, M. Fortuny, R.L.F.V. Melo, R.C.C. Coutinho, and A.F. Santos. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy, «Energy & Fuels», 2008, pp. 3450-3458.
- [14] Ибрагимов Н.Г. и др. Осложнения в нефтедобыче, Уфа:Монография, 2003, 302с.
- [15] Нуршаханова Л.К. Анализ методов воздействия и оценка изменения свойств нефти в процессе разработки месторождения Узень: диссерт. ... канд. техн. наук: Москва, 2005. – 148 с.

- [16] Кожабергенов М.М. Обоснование эффективных технологий доизвлечения остаточной нефти из обводненных пластов на примере XIII горизонта месторождения Узень: диссерт. ... канд. техн. наук: Москва, 2006. – 140 с.
- [17] Salam K. K., Alade A.O., Arinkoola A.O., Orawale A. Improving the Demulsification Process of Heavy Crude Oil Emulsion through Blending with Diluent, «J. Petrol. Eng.», vol. 2013, 2013, pp.125-131.
- [18] Ekott E.J., Akpabio E.J. Influence of asphaltene content on demulsifiers performance in crude oil emulsions, «J. of Eng. Appl. Sci.», vol. 6, №3, 2011, pp. 200–204.
- [19] Шибаева О.Н. Разработка способов разрушения водных эмульсий высоковязких нефтей: диссерт. ... канд. техн. наук: Казань, 2004. -137с.
- [20] Ахияров Р.Ж., Гоголев Д.А., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Повышение эффективности деэмульсации водонефтяных сред путем их магнитогидродинамической обработки, Нефтегазовое дело, №2, 2006, С.3-9.
- [21] Г.С. Айткалиева, Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Е.А. Исабаев, Е.М. Шайхутдинов, Р.Г. Сармузина. Разработка нового композиционного состава для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений месторождения Узень, «KazNU Bulletin, Chemical series», vol.70, №2, 2013, pp. 41-48.
- [22] Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Т.П. Маймаков, Е.М. Шайхутдинов, Е. Оразбекулы. Оптимизация технологических параметров обезвоживания водонефтяных эмульсий реагентом ДЭ-ПМДА/ССЭ, Нефть и газ, вып.64, №4, 2011, С. 83-89.

REFERENCES

- [1] M. Rondyn, P. Bouriat, J. Lachaise. *Energy Fuels*, **2006**, 20, 1600-1604 (in Eng.).
- [2] D. Christophe, A. David, S. Anne, G. Alain, B. Patrick. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 297, 2, 785-791 (in Eng.).
- [3] Nebogina N.A., Prozorova I.V., Judina N.V. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2008**, 1, 21-24 (in Russ.).
- [4] Orazbekuly E. *dissert. ... dokt. filoz. (PhD)*, **2013**, 120 (in Russ.).
- [5] Zharmagambetova A.K., Bersugurov K., Tumabaev N.Zh., Dzhumekeeva A.I. *Izvestija NAN RK. Serija him.*, **2014**, 5, 3-6 (in Russ.).
- [6] Dimitrov, A. N., Yordanov, D. I. and Petkov, P. S. *Int. J. Environ. Res.*, **2012**, 6, 2, 435-442 (in Eng.).
- [7] Th.F. Tadros. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co*, **2013**, 75 (in Eng.).
- [8] P. Hajivand, A. Vaziri. *Braz. J. Chem. Eng.*, **2015**, 32, 1, 107-118 (in Eng.).
- [9] Ermakov S.A., Mordvinov A.A. *Neftgazovoe delo*, **2007**, 1, 36-40 (in Russ.).
- [10] S.L. Kokal, A. Al Ghamdi. *Society of Petroleum Engineers*, **2006**, 21, 3, 365-371 (in Eng.).
- [11] M.K. Poindexter, Sh. Chuai, R.A. Marble, S. Marsh. *Society of Petroleum Engineers*, **2006**, 21, 3, 357-364 (in Eng.).
- [12] Borozna A.O. *Podgotovka nefii i gaza*, **2012**, 11, 92-97 (in Russ.).
- [13] Araujo, A.M., L.M. Santos, M. Fortuny, R.C. Coutinho, A.F. Santos. *Energy & Fuels*, **2008**, 3450-3458 (in Eng.).
- [14] Ibragimov N.G. i dr. Ufa: Monografija, **2003**, 302 (in Russ.).
- [15] Nurshahanova L.K. *dissert. ... kand. tehn. nauk: Moskva*, **2005**, 148 (in Russ.).
- [16] Kozhabergenov M.M. *dissert. ... kand. tehn. nauk: Moskva*, **2006**, 140 (in Russ.).
- [17] Salam K. K., Alade A.O., Arinkoola A.O., Orawale A. *J. Petrol. Eng.*, **2013**, 2013, 125-131 (in Eng.).
- [18] Ekott E.J., Akpabio E.J. *J. of Eng. Appl. Sci.*, **2011**, 6, 200-204 (in Eng.).
- [19] Shibaeva O.N. *dissert. ... kand. tehn. nauk: Kazan*, **2004**, 137 (in Russ.).
- [20] Ahijarov R.Zh., Gogolev D.A., Laptev A.B., Bugaj D.E. *Neftgazovoe delo*, **2006**, 2, 3-9 (in Russ.).
- [21] G.S. Ajtkalieva, G.I. Bojko, N.P. Ljubchenko, E.A. Isabaev, E.M. Shajhutdinov, R.G. Sarmuzina. *KazNU Bulletin. Chemical series*, **2013**, 70, 2, 41-48 (in Russ.).
- [22] G.I. Bojko, N.P. Ljubchenko, T.P. Majmakov, E.M. Shajhutdinov, E. Orazbekuly. *Neft i gaz*, **2011**, 64, 4, 83-89 (in Russ.).

ӨЗЕН ЖӘНЕ КЕҢЛІК КЕНОРЫНДАРЫНЫҢ СУЛЫ-МҰНАЙ ЭМУЛЬСИЯЛАРЫНЫҢ МИКРОҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ӨЗГЕРІСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А.Қ. Жармағамбетова¹, Н.Ж. Тұмабаев¹, А.И. Джумекеева¹, А.С. Ауезханова¹, Б.Х. Абдрахман²

¹ «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;

² Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: сулы-мұнай эмульсиялары, мұнай кенорындары, реагенттер, тұтқырлық, мұнайдың микроқұрылымы.

Аннотация. Өзен (Жаңаөзен) және Кеңлік (Саутс-ойл, Қызылорда) кенорындары мұнайының сулы эмульсияларының негізгі сипаттамалары келтірілді. Рентгенфлуоресцентті әдіспен элементтер құрамы анықталынды, яғни екі кенорының эмульсияларында кальций және хлор иондарының бар екені көрсетілді. Кеңлік мұнайына қарағанда Өзен мұнайының динамикалық тұтқырлығы екі есе жоғары екені бірдей жағдайда анықталды. Сулы-мұнайлы эмульсиялардың микроқұрылымдық және құрылымдық өзгерістерін зерттеу оптикалық микроскоп әдісімен іске асырылды. Ұзақ уақыт сақтау кезінде су тамшыларының іріленуі, әсіресе Кеңлік эмульсиясына қарағанда мұндағы өзен эмульсиясында бақылаудың барлық уақыты ішінде (6 ай бойы) флокуляция процесінің қарқынды жалғасуы және ұлғаюы байқалды. Зерттеу нәтижелері Өзен кенорының эмульсиясының жоғары тұрақтылығын меңзейді. Алынған мәліметтер кенорындарындағы тұрақты сулы-мұнай эмульсияларын ыдырату үшін деэмульгатор компоненттерін тиімді таңдауды жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 165 – 172

CONDITIONS OF ELECTROLYTIC FORMATION OF SUBMICRON POWDER OF SULFIDE MONOVALENT COPPER IN SULFURIC ACID**¹ M.M.Dospaev, ² I.V.Figurinene, ³ D.M.Dospaev,
³ B.B.Syzdykova, ⁴ K.S.Kakenov, ⁴ G.A. Esenbaeva**¹Chemical and Metallurgical Institute named after Zh.Abishev² Karaganda State Medical University³Karaganda State Technical University⁴Karaganda Economic Universityelectrochimik@yandex.kz**Key words:** electrolysis, copper ions, sulfite ions, copper (I) sulfide powder.

Abstract. The results to obtain a copper (I) sulfide galvanostatic conditions from sulfuric acid solutions containing ions of copper (II) and sulfite were presented. By Gauss-Seidel-Malyshev method, it was investigated the influence of cathodic current density, concentration of sulfuric acid, copper (II) ions, sodium sulfite, temperature and duration of the electrolysis current efficiency for copper (I) sulfide. It is obtained generalizing equation and the equation of the electrolysis rate, with which the rate values were calculated at different predetermined current output values. Depending on this it was determined value of the apparent activation energy, which is amounted to 31.168 kJ/mole for any output current of copper (I) sulfide, indicating the transition process of the flow regime, that is, the rate of diffusion and reaction rate are comparable. The dimension of the resulting powder particles of copper (I) sulfide, determined by electron microscopy, is in the range 0,4-0,9 mkm. The mathematical model of the current efficiency was obtained, the kinetic parameters of the formation of copper (I) sulfide were studied, and a nomogram was calculated.

УДК 541.13:546.19

УСЛОВИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ СУБМИКРОННОГО ПОРОШКА СУЛЬФИДА ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ**¹ М.М.Доспаев, ² И.В.Фигуринене, ³ Д.М.Доспаев,
³ Б.Б.Сыздыкова, ⁴ К.С.Какенов, ⁴ Г.А.Есенбаева**¹ Химико-металлургический институт им.Ж.Абишева;² Карагандинский государственный медицинский университет;³ Карагандинский государственный технический университет;⁴ Карагандинский экономический университет**Ключевые слова:** электролиз, ионы меди, сульфит-ионы, порошок сульфида меди(I).

Аннотация. Представлены результаты по получению в гальваностатических условиях сульфида меди(I) из сернокислых растворов, содержащих ионы меди(II) и сульфит-ионы. Методом Зейделя-Гаусса-Мальшева исследовано влияние катодной плотности тока, концентрации серной кислоты, ионов меди(II), сульфита натрия, температуры и продолжительности электролиза на выход по току сульфида меди(I). Получено обобщающее уравнение и уравнение скорости электролиза, с использованием которых рассчитаны значения скорости при различных заданных величинах выхода по току. По данной зависимости определена величина кажущейся энергии активации, которая составила 31,168 кДж/моль для любого выхода по току сульфида меди(I), что указывает на переходный режим протекания процесса, то есть скорость диффузии и

скорость реакции примерно сопоставимы. Размерность частиц полученного порошкового сульфида меди (I), определенная электронномикроскопическим методом, лежит в пределах 0,4-0,9мкм. Получена математическая модель выхода по току, изучены кинетические параметры процесса образования сульфида меди(I) и рассчитана номограмма.

Введение.

Сульфиды меди в различной стехиометрии широко используются в качестве полупроводников р-типа в солнечных элементах как оптические фильтры, а также как сверхпроводниковые материалы [1-6]. Из-за их уникальных оптических и электрических свойств, они также широко применяются в виде тонких пленок и композитных материалов [7-15]. Одной из областей применения сульфидов меди является также использование их в качестве основного компонента в составе противозносных смазочных присадок [16-18].

Целью наших исследований являлось получение в гальваностатических условиях сульфида меди(I).

Методика экспериментов.

Для исследований использовали термостатированную стеклянную ячейку, анодом служила медь, а катодом – титан, электроды имели пластинчатую форму. По окончании электролиза порошок сульфида меди(I) отделяли от элементной меди, промывая осадок 15% раствором хлорида аммония. С использованием метода Зейделя-Гаусса-Мальшева исследовано влияние катодной плотности тока, концентрации серной кислоты, ионов меди(II), сульфита натрия, температуры и продолжительности электролиза на выход по току сульфида меди(I).

Обсуждение результатов.

Как видно из рисунка 1, а, с повышением плотности тока увеличивается выход по току сульфида меди(I) и достигает максимального значения при $250\text{A}/\text{м}^2$. Дальнейшее увеличение плотности тока снижает выход продукта, что объясняется увеличением доли тока, расходуемого на побочные процессы - выделение водорода и образование сероводорода. Это приводит к недостатку серы(IV) в растворе и выделению на катоде медного порошка.

Аналогичные результаты (рисунок 1, б) получаются при изменении концентрации меди(II) в растворе. Повышение концентрации двухвалентной меди выше 1 г/л приводит к увеличению количества медного порошка, который при недостатке серы не успевает образовать сульфид меди. При низких концентрациях снижается скорость основного процесса образования сульфида меди.

При исследовании влияния концентрации серы(IV) была установлена оптимальная концентрация сульфита натрия - 11 г/л (рисунок 1, в). При высоких концентрациях сульфита в процессе электролиза наблюдается образование элементной серы. Кроме того, на катоде возможно протекание реакции восстановления сульфит-ионов до тиосульфат-ионов, что существенно сказывается на процессе образования сульфида меди(I).

Повышение температуры раствора (рисунок 1, г) соответственно приводит к увеличению скорости образования сульфида меди(I).

Как видно из рисунка 1, д, с изменением продолжительности электролиза от 15 до 120 мин. выход по току повышается с 34,75 до 88,87%. Продолжительность электролиза выше указанного интервала уже не оказывает существенного влияния на выход по току образования сульфида меди(I). Поскольку образование сульфида меди происходит химически в прикатодном пространстве, то существенное влияние на скорость реакции оказывает диффузия ионов Cu^{2+} и SO_3^{2-} в приэлектродный слой. При обеднении концентраций этих ионов соответственно снижаются скорость диффузии и выход по току основного продукта. Результаты электронномикроскопических исследований показали, что размеры частиц полученного электролизом порошкового сульфида меди (I) составляют 0,4-0,9мкм.

Адекватность частных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции R и его значимости t_R (таблица 1).

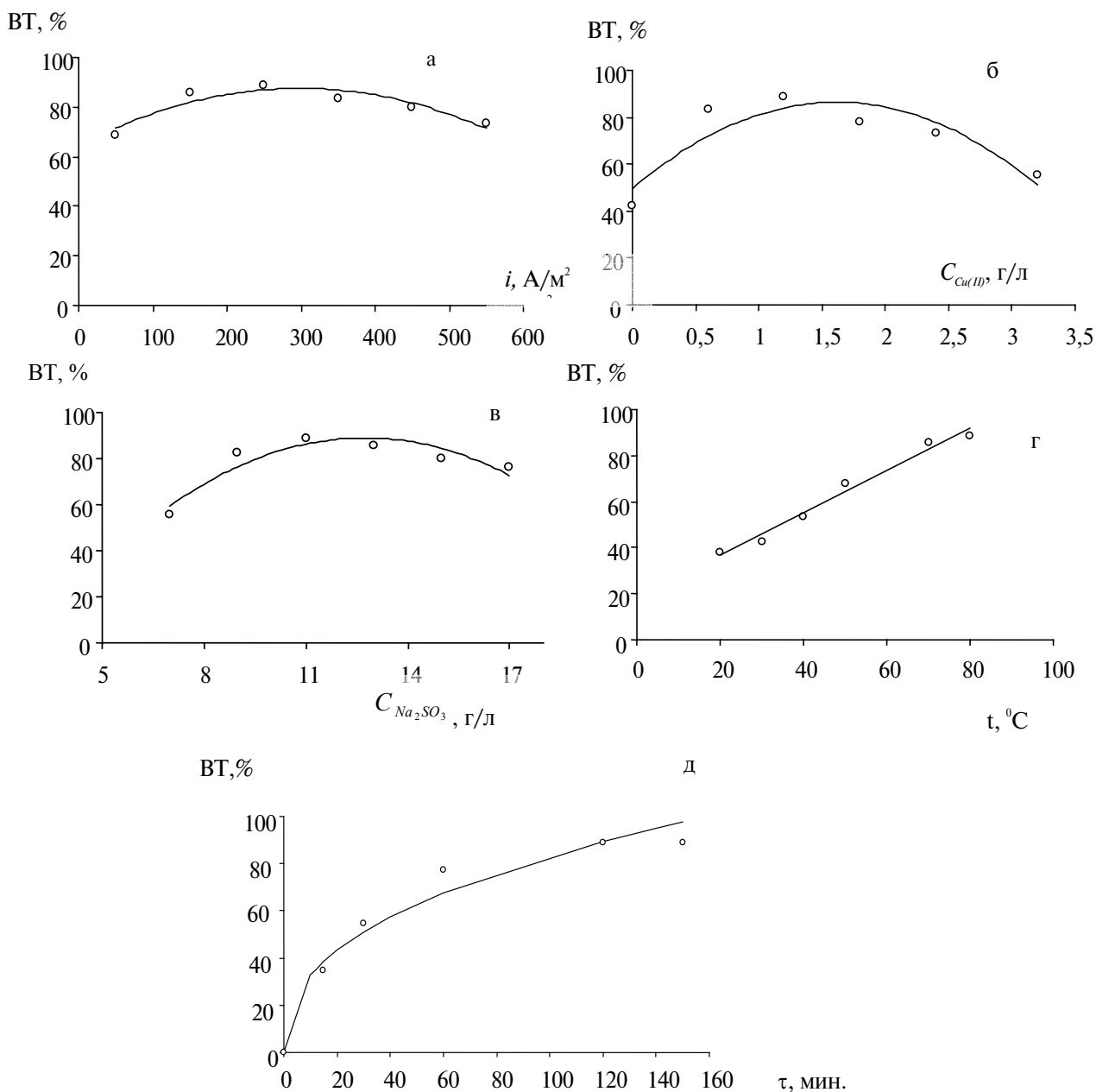


Рисунок 1 – Зависимости выхода по току сульфида меди(I) от заданных факторов:

Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (таблица 1); а – влияние плотности тока; б – влияние концентрации ионов меди(II); в – влияние концентрации сульфита натрия; г – влияние температуры; д – влияние продолжительности

Таблица 1 – Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций выхода по току сульфида меди(I)

Функция выхода по току, %	R	Условие $t_R > 2$	Значимость
$BT = -0,0003 i^2 + 0,1544 i + 64,504$	0,8445	6,50 > 2	значима
$BT = -14,059 C_{Cu(II)}^2 + 45,459 C_{Cu(II)} + 49,651$	0,8042	5,347 > 2	значима
$BT = -0,8939 C_{Na_2SO_3}^2 + 22,77 C_{Na_2SO_3} - 56,012$	0,8531	9,597 > 2	значима
$BT = 0,9219 t + 18,231$	0,9805	23,46 > 2	значима
$BT = 12,89 \tau^{0,40}$	0,9314	14,370 > 2	значима

Полученные уравнения для выхода по току сульфида меди(I) (таблица 1) с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщались по общим условиям (i – 250А/м², $C_{Cu(II)}$ – 1,2 г/л, $C_{Na_2SO_3}$ – 11 г/л, t – 80 °С, τ – 120 мин.) [19, 20], значение $BT=87,5411\%$:

$$BT = \frac{87,5411(0,1544i - 0,0003i^2 + 64,504)(45,459C_{Cu(II)} - 14,059C_{Cu(II)}^2 + 49,651)}{5119382022,0[(22,77C_{Na_2SO_3} - 0,8939C_{Na_2SO_3}^2 - 56,012)(0,9219t + 18,231)(12,89\tau^{0,40})]^{-1}} \quad (1)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета определили значения $R=0,8327$ и $t_R=14,370>2$, что подтверждает адекватность описания данных эксперимента настоящим уравнением. Доверительный интервал, вычисленный через t_R [21], составляет 5,37%.

Полученную модель (1) использовали для проведения кинетического анализа электролиза. Для взятия частной производной по продолжительности (τ) электролиза, т.е. остальные переменные являются постоянными, что позволяет обозначить их в уравнении (2) вместе с другими коэффициентами общей величиной, например, K , обобщенное уравнение выразится как

$$BT = K\tau^{0,40}, \quad (2)$$

отсюда скорость процесса равна

$$\frac{dBT}{d\tau} = 0,40 \cdot K\tau^{-0,6}, \quad (3)$$

заменяя в исходном уравнении (3) τ на BT , получим

$$\tau = \left(\frac{BT}{K}\right)^{1/0,6} = \left(\frac{BT}{K}\right)^{-1,6666} \quad (4)$$

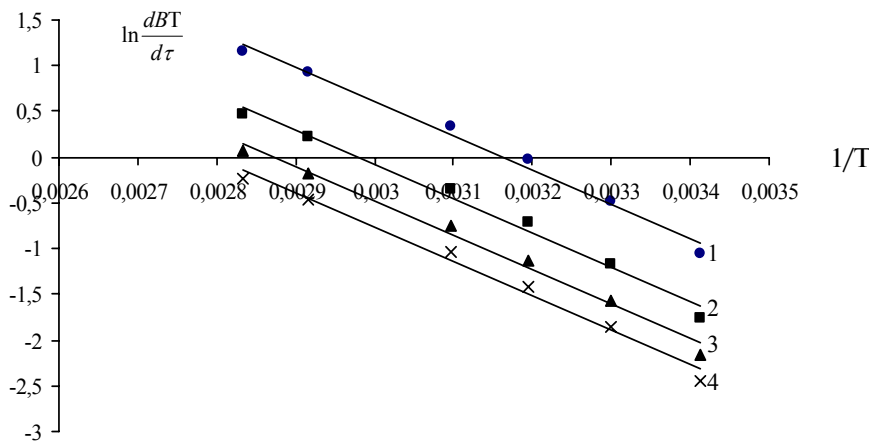
Подставляя уравнение (4) в (3) и выражение для K , получим уравнение скорости в развернутом виде

$$\frac{dBT}{d\tau} = 0,563 \cdot K \left[\left(\frac{BT}{K}\right)^{-1,6666} \right]^{0,6} = 0,4 \cdot K \left(\frac{BT}{K}\right)^{-0,9999} \quad (5)$$

Значения скорости процесса по уравнению (5) приведены в таблице 2 при различных заданных величинах выхода по току.

Таблица 2 – Результаты кинетического анализа для выхода по току сульфида меди(I)

Выход по току, заданная величина	Скорость (%/мин) при температуре электролиза, °С					
	25	30	40	50	70	80
	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$
20	0,3471	0,6218	0,9761	1,4099	2,5162	3,1886
40	0,17354	0,3109	0,48806	0,7050	1,2582	1,5944
60	0,1157	0,2073	0,3254	0,4700	0,8388	1,0630
80	0,0867	0,1555	0,2440	0,3525	0,6291	0,7972



$\frac{dB\Gamma}{d\tau}$ – скорость образования сульфида меди(I), T – температура
 1 – для ВТ 20%, 2- 40%, 3 – 60%, 4 – 80%

Рисунок 2 – Зависимость скорости образования сульфида меди(I) от температуры в аррениусовых координатах

Как видно из таблицы 2, скорость электролиза закономерно повышается с увеличением температуры в интервале 25-80 °С и по такой же тенденции понижается с повышением выхода по току, ввиду диффузионных затруднений. Полученные из уравнения (5) значения скорости процесса для пяти температур перевели в аррениусовые координаты $\ln \frac{dB\Gamma}{d\tau} - 1/T$ с построением прямолинейной зависимости (рисунок 2). По данной зависимости определили величину кажущейся энергии активации. Последняя составила 31,168 кДж/моль для любого выхода по току сульфида меди(I), что указывает на переходный режим протекания процесса, то есть скорость диффузии и скорость реакции примерно сопоставимы. С использованием полученной модели процесса (1) была построена номограмма для выхода по току сульфида одновалентной меди, продолжительность процесса задавалась постоянной (120 мин.) (таблица 3). Используя данную номограмму можно определить оптимальные условия процесса электролиза.

Таблица 3 – Номограмма выхода по току сульфида меди(I) (продолжительность электролиза 120 минут)

i, A/M ²		150				250				400				600			
C _{Na₂SO₃}	C _{Cu(II)}	0	0,7	1,2	1,9	0	0,7	1,2	1,9	0	0,7	1,2	1,9	0	0,7	1,2	1,9
	t, °C																
8	25	17,4	26,1	29,4	29,8	18,1	27,2	30,6	31,1	16,8	25,3	28,4	28,9	10,6	15,9	17,8	18,1
	45	25,1	37,8	42,5	43,2	26,2	39,4	44,3	45	24,3	36,5	41,1	41,8	15,3	22,9	25,8	26,2
	65	32,9	49,4	55,6	56,5	34,3	51,5	58	58,9	31,8	47,8	53,8	54,7	20	30	33,8	34,3
	80	38,7	58,2	65,5	66,5	40,4	60,6	68,3	69,3	37,5	56,3	63,3	64,3	23,5	35,3	39,8	40,4

i, A/m ²		150				250				400				600			
C _{Na₂SO₃}	C _{Cu(II)}																
	t, °C																
11	25	21,8	32,7	36,8	37,4	22,7	34,1	38,4	39	21	31,6	35,6	36,1	13,2	19,8	22,3	22,7
	45	31,5	47,3	53,2	54,1	32,8	49,3	55,5	56,4	30,4	45,7	51,5	52,3	19,1	28,7	32,3	32,8
	65	41,2	61,9	69,7	70,7	42,9	64,5	72,6	73,7	39,8	59,8	67,4	68,4	25	37,6	42,3	43
	80	48,5	72,8	82	83,3	50,5	75,9	85,5	86,8	46,9	70,4	79,3	80,5	29,4	44,2	49,8	50,6
13	25	22,4	33,7	37,9	38,5	23,4	35,1	39,5	40,1	21,7	32,6	36,7	37,2	13,6	20,5	23	23,4
	45	32,4	48,7	54,8	55,7	33,8	50,8	57,2	58,1	31,4	47,1	53	53,9	19,7	29,6	33,3	33,8
	65	42,4	63,8	71,8	72,9	44,3	66,5	74,8	76	41,1	61,7	69,4	70,5	25,8	38,7	43,6	44,3
	80	50	75	84,5	85,8	52,1	78,2	88,1	89,4	48,3	72,6	81,7	83	30,3	45,6	51,3	52,1
16	25	20	30,1	33,9	34,4	20,9	31,4	35,3	35,9	19,4	29,1	32,8	33,3	12,2	18,3	20,6	20,9
	45	29	43,5	49	49,8	30,2	45,4	51,1	51,9	28	42,1	47,4	48,1	17,6	26,4	29,8	30,2
	65	37,9	57	64,1	65,1	39,5	59,4	66,9	67,9	36,7	55,1	62	63	23	34,6	39	39,6
	80	44,6	67,1	75,5	76,7	46,5	69,9	78,7	79,9	43,2	64,9	73	74,2	27,1	40,7	45,9	46,6

Выводы.

Показана возможность получения сульфида меди(I) в гальваностатических условиях из сернокислых растворов, содержащих ионы меди(II) и сульфит ионы. Исследовано влияние плотности тока, концентраций ионов меди(II), сульфита натрия, температуры раствора электролита, продолжительности электролиза на выход по току сульфида меди(I). Размерность частиц полученного порошкового сульфида меди (I), определенная электронномикроскопическим методом, лежит в пределах 0,4-0,9мкм. Получена математическая модель выхода по току, изучены кинетические параметры, которые указывают на переходный режим протекания процесса образования сульфида меди(I) и рассчитана номограмма.

Источник финансирования исследований: Грантовое финансирование Комитетом по науке Министерства образования и науки Республики Казахстан по проекту: «Разработка научных основ электролитического получения наночастиц порошков сульфидных соединений меди и создание технологии изготовления антикоррозионных, лакирующих смазочных присадок с улучшенными трибологическими свойствами»

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yu Jun Yang, Shengshui Hu *J Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1405–1410.
- [2] Shipway A.N., Katz E., Willner I. Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications. *Chem. Phys. Chem.* **2000**, 1:18–52.
- [3] Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Ann.Rev.Mater.Sci.* **2000**, 30:545–610.
- [4] Okamoto K., Kawai S. Electrical conduction and phase transition of copper sulfids. *Jpn. J. Appl.Phys.* **1973**, 8:1130–1138.
- [5] Reetz M.T., Helbig W. Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters. *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116:7401–7402.
- [6] Sigman M.B., Ghezelbash A., Hanrath T., Saunders A.E., Lee F., Kargel B.A. Solventless synthesis of monodisperse Cu₂S nanorods, nanodisks, and nanoplatelets. *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125:16050–16057.
- [7] Takase K., Koyano M., Shimizu T., Makihara K., Takahashi Y., Takano Y., Sekizawa K. *Solid State Commun.* **2002**, 123:531
- [8] Zhang Y., Qiao Z., Chen X. *J Solid State Chem.* **2002**, 167:249
- [9] Ившин Я.В. Гальваническая металлизация полимеров с использованием сульфидного слоя //Прикладная электрохимия: Межвузовский сборник научных трудов /КХТИ.-**1993** .-С.21-23.
- [10] Randhawa H.S., Bunshan R.F., Brock D.G., Basol B.M., Stafsudd O.M. Preparation of Cu_xS thin films by activated reactive evaporation techniques. *Solar Energy Mater.* **1982**, 6:445–453
- [11] Loferski J.J., Shewchun J., Mittleman S.D., Demeo E.A., Arnott R., Hwang H.L., Beaulieu R. Cathodoluminescence characteristics of Cu₂S films produced by different methods. *Solar Energy Mater.* **1979**, 1:157–169
- [12] Jiang P., Cizeron J., Bertone J.F., Colvin V.L. Preparation of macroporous metal films from colloidal crystals. *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, 121:7957–7958
- [13] Larsen T.H., Sigman M., Ghezelbash A., Doty R.C., Korgel B.A. Solventless synthesis of copper sulfide nanorods by thermolysis of a single source thiolate-derived precursor. *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125:5638–5639
- [14] Chandrakanthi R.L.N., Careem M.A. Preparation and characterization of CdS and Cu₂S nanoparticle/polyaniline composite films. *Thin Solid Films.* **2002**, 417:51–56
- [15] Gotoh Y. O.Y., Nagura M. Preparation and optical absorption property of poly (acrylic acid)/copper sulfide nanocomposite films. *Polymer J.* **2001**, 33:303–305
- [16] Ившин Я.В. Контактное меднение хромистых сталей с целью последующей обработки их давлением //Прикладная электрохимия: Межвузовский сборник научных трудов / КХТИ.-**1992**.-С.63-65.
- [17] Ившин Я.В., Гудин Н.В. Влияние pH электролита на кинетику нестационарного контактного обмена меди на малоуглеродистой стали //Защита металлов.-**1993**.-Т.29,-№4.-С.659-663.
- [18] Степанова Л.И. Мозолева Т.В. Пуровская О.Г. Электрохимическое поведение нестехиометрического сульфида меди в растворах гальванического осаждения меди различного состава // Весці НАН Беларусі, Сер. хімічных навук. -**2000**. -№ 3.-С.93-98
- [19] Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса // Вестник АН Каз ССР. -**1978**. -№ 4.-С.31-38.
- [20] Малышев В.П. Кинетический и технологический анализ обобщающих математических моделей химико-металлургических процессов // Доклады Национальной академии наук РК. -**2008**. -№ 2. -С.13-18.
- [21] Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций // Вестник МОН РК, НАН РК. -**2000**. -№ 4. -С.22-30.

REFERENCES

- [1] Yu Jun Yang, Shengshui Hu *J Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1405–1410 (in Eng.).
- [2] Shipway A.N., Katz E., Willner I. Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications. *Chem. Phys. Chem.* **2000**, 1:18–52 (in Eng.).
- [3] Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Ann.Rev.Mater.Sci.* **2000**, 30:545–610 (in Eng.).
- [4] Okamoto K., Kawai S. Electrical conduction and phase transition of copper sulfids. *Jpn. J. Appl.Phys.* **1973**, 8:1130–1138 (in Eng.).
- [5] Reetz M.T., Helbig W. Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters. *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116:7401–7402 (in Eng.).
- [6] Sigman M.B., Ghezelbash A., Hanrath T., Saunders A.E., Lee F., Kargel B.A. Solventless synthesis of monodisperse Cu₂S nanorods, nanodisks, and nanoplatelets. *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125:16050–16057 (in Eng.).

- [7] Takase K., Koyano M., Shimizu T., Makihara K., Takahashi Y., Takano Y., Sekizawa K. *Solid State Commun.* **2002**, 123:531 (in Eng.).
- [8] Zhang Y., Qiao Z., Chen X. *J Solid State Chem.* **2002**, 167:249 (in Eng.).
- [9] Ivshin Ia.V. *Prikladnaia elektrokimiia: Mezhuovskii sbornik nauchnykh trudov KKhTI.* **1993**, 21-23. (in Russ.).
- [10] Randhawa H.S., Bunshan R.F., Brock D.G., Basol B.M., Stafudd O.M. Preparation of CuxS thin films by activated reactive evaporation techniques. *Solar Energy Mater.* **1982**, 6:445-453 (in Eng.).
- [11] Loferski J.J., Shewchun J., Mittleman S.D., Demeo E.A., Arnott R., Hwang H.L., Beaulieu R. Cathodoluminescence characteristics of Cu₂S films produced by different methods. *Solar Energy Mater.* **1979**, 1:157-169 (in Eng.).
- [12] Jiang P., Cizeron J., Bertone J.F., Colvin V.L. Preparation of macroporous metal films from colloidal crystals. *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, 121:7957-7958 (in Eng.).
- [13] Larsen T.H., Sigman M., Ghezlbash A., Doty R.C., Korgel B.A. Solventless synthesis of copper sulfide nanorods by thermolysis of a single source thiolate-derived precursor. *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125:5638-5639 (in Eng.).
- [14] Chandrakanthi R.L.N., Careem M.A. Preparation and characterization of CdS and Cu₂S nanoparticle/polyaniline composite films. *Thin Solid Films.* **2002**, 417:51-56 (in Eng.).
- [15] Gotoh Y. O.Y., Nagura M. Preparation and optical absorption property of poly (acrylic acid)/copper sulfide nanocomposite films. *Polymer J.* **2001**, 33:303-305 (in Eng.).
- [16] Ivshin Ia.V. *Prikladnaia elektrokimiia: Mezhuovskii sbornik nauchnykh trudov KKhTI.* **1992**, 63-65. (in Russ.).
- [17] Ivshin Ia.V., Gudim N.V. *Zashchita metallov.* **1993**, 29, 4. 659-663. (in Russ.).
- [18] Stepanova L.I. Mozolevskaia T.V. Purovskaia O.G. *Vesti NAN Belarusi, Ser. Khimichnykh nauk.* **2000**, 3, 93-98 (in Russ.).
- [19] Malyshev V.P. *Vestnik AN Kaz SSR.* **1978**, 4, 31-38. (in Russ.).
- [20] Malyshev V.P. *Doklady Natsional'noi akademii nauk RK.* **2008**, 2, 13-18. (in Russ.).
- [21] Malyshev V.P. *Vestnik MON RK, NAN RK.* **2000**, 4, 22-30. (in Russ.).

**ҚЫШҚЫЛ ОРТАДА СУБМИКРОНДЫ БІРВАЛЕНТТІ
МЫС СУЛЬФИДІ ҰНТАҒЫНЫҢ ЭЛЕКТРОЛИТТІК ТҮЗІЛУ ЖАҒДАЙЫ**

¹М.М. Доспаев, ²И.В. Фигуринене, ³Д.М. Доспаев, ³Б.Б. Сыздыкова,
⁴К.С. Какенов, ⁴Г.А. Есенбаева

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты;

²Қарағанды Мемлекеттік медицина университеті;

³Қарағанды Мемлекеттік техникалық университеті;

⁴Қарағанды Экономикалық университеті

Түйін сөздер: электролиз, мыс иондары, сульфит-иондар, мыс сульфиді (I) ұнтағы.

Аннотация. Гальваностатикалық жағдайда құрамында мыс (II) иондары және сульфит иондары бар күкірт ертінділерінде мыс (I) сульфидін алу нәтижелері көрсетілген. Зейдел-Гаусс-Мальшев әдісімен мыс (I) сульфидінің ток шығымына, катодтық ток тығыздығы, күкірт қышқылы, мыс иондары (II), натрий сульфиті концентрацияларының, температураның, уақыт ұзақтығының әсері зерттелді. Электролиздің жылдамдық теңдеуі мен жалпылау теңдеулері алынды, осы теңдеулер көмегімен ток бойынша шығымның әртүрлі берілген шамадағы жылдамдық мәндері есептелінді. Осы тәуелділік бойынша мыс (I) сульфидінің ток бойынша кез келген шығымы үшін 31,168 кДж/моль тең болатын активация энергиясының шамасы анықталды. Бұл процестің ауыспалы режимде жүретінін көрсетеді, яғни диффузия мен реакция жылдамдықтары шамамен тепе-тең. Ток бойынша шығымның математикалық моделі алынды, мыс (I) сульфидінің түзілу процесінің кинетикалық көрсеткіштері зерттелді және номограммасы есептелді.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 173 – 175

ANALYSIS OF PHYSICAL AND CHEMICAL INDICATORS OF PETROBITUMINOUS ROCKS

M. Zh. Almagambetova, Zh. Z. Khalenova

West Kazakhstan agrarian-technical university named after Zhangir Khan, Uralsk, Kazakhstan

E-mail: maira0815@mail.ru, zhanar_28.11@mail.ru

Keywords: bituminous sand, asphaltene, the extracted bitumen, synthetic oil, true temperature of boiling, toluene, organic knitting.

Abstract. In the article tests of petrobituminous rocks which are alternative sources of hydrocarbonic raw materials are considered. Having divided organic part of petrobituminous rock by means of solvents, physical and chemical, chemical properties and fractional structure are defined. Researches are conducted according to state standards. The possible directions of use of petrobituminous rocks are considered.

УДК 665.6.03

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД

М.Ж. Алмагамбетова, Ж.З. Халенова

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана,

Уральск, Казахстан

Ключевые слова: битуминозный песок, асфальтены, экстрагированный битум, синтетическая нефть, истинная температура кипения, толуол, органические вяжущие.

Аннотация. В статье рассмотрены пробы нефтебитуминозных пород, которые являются альтернативными источниками углеводородного сырья. Разделив органическую часть нефтебитуминозной породы с помощью растворителей, определяются физико-химические, химические свойства и фракционный состав. Исследования проводятся соответственно ГОСТированным методикам. Рассмотрены возможные направления использования нефтебитуминозных пород.

Нефть битумного происхождения принципиально отличается от традиционных, вследствие чего и ставится вопрос о необходимости глубокого изучения их углеводородного и химического состава с целью последующего выбора экономически выгодных технологий для получения моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами.

Представленная проба битуминозного песка состоит из минеральной части органического вяжущего. Минеральной частью породы является кварцполвошпатный песок, по зерновому составу относящийся к мелким.

Цементирующим материалом породы является органическое вяжущее.

Представленная проба без особого труда измельчается в полочном барабане до зернового состава активированного минерального порошка, насыпная плотность которого составляет 1305 кг/м³. Марка образца по дробимости (ГОСТ 8269.0-97) составила ниже 200 (потери 42 %).

По предварительным данным технические и физико-химические свойства полученного песка отвечают требованиям ГОСТа Р52129-2003 на минеральный порошок для использование в дорожных покрытиях, а именно:

- рыхлый, однородный по цвету, гидрофобный;
- средняя плотность - 1,88 г/см³;
- пористость – 29 %;
- набухание образца - 1,5-1,7 %.

Количественное содержание органического вяжущего методом выжигания по ГОСТу 12801-98 (п.23,3) составило 5,2 %.

Для выделения органической фазы (битума – синтетической нефти) из представленных образцов породы с целью наработки и дальнейшей оценки его физико-химических свойств использовали различные углеводородные растворители: толуол, хинолин и хлористый метилен.

Содержание битума (синтетической нефти) с использованием в качестве растворителя толуола определялось в соответствии с ГОСТом 7847-73 и оказалось равным 5,0 % масс.

Определение химического состава выделенной синтетической нефти (содержание парафино-нафтеновых, ароматических углеводородов и асфальтенов).

Наработанному образцу синтетической нефти определены химический состав (содержание парафино-нафтеновых, ароматических углеводородов и асфальтенов) и физико-химические свойства и с использованием традиционно используемых в практике методов анализа (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические исходного свойства битума

Наименование показателей	Метод испытания (ГОСТ)	Исходный битум
Выход, % масс.	11011-85	100,0
Плотность, d_4^{20}	P51069-97	1,1119
Содержание серы, % масс.	1437-75	3,45
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	19932-99	28,9
Элементный состав, % масс.: - содержание V/Ni - содержание Ca/Fe - содержание Mg - содержание Si/Al	Атомно-абсорбционный спектральный анализ	0,009/0,004 0,12/0,08 0,8 0,3/0,4
Молекулярная масса	Криоскопия в нафталине	828
Групповой углеводородный состав, % масс.: - парафино-нафтеновые углеводороды - ароматические углеводороды, в т.ч. легкие средние тяжелые - смолы, в т.ч. бензольные спиртобензольные - асфальтены	Метод ЖВХ	22,5 14,5 6,2 1,9 6,6 40,1 14,7 25,5 23,3

Проведение разгонки синтетической нефти по истинной температуре кипения (ИТК) с наработкой дистиллятных и остаточных фракций.

В соответствии с ASTM D 6352-98 (метод имитированной дистилляции) был определен фракционный состав синтетической нефти по истинным температурам кипения (Таблица 2).

Таблица 2 – Разгонка исходного синтетической нефти, экстрагированного толуолом (ASTM D6352-98)

Температура выкипания фракции, °С	Выход, % масс.	
	Фракции	Σ
Температура НК, °С	302	
302 - 324	0,67	0,68
324 - 342	0,93	1,07
342 - 350	1,62	3,23
350 - 358	1,85	5,08
358 - 370	3,09	8,17
370 - 380	3,84	12,01
380 - 390	7,34	19,35
390 - 400	4,52	23,87
400 - 410	4,02	27,89
410 - 420	4,45	32,34
420 - 430	4,47	36,81
430 - 440	13,84	50,65
440 - 460	20,46	71,11
460 - 470	3,40	74,51
470 - 480	2,00	76,51
480 - 490	0,30	76,81
□ 490	23,20	100

Как следует из данных по качеству выделенного толуолом синтетической нефти, по фракционному составу битум аналогичен мазуту прямой гонки традиционной сернистой нефти.

Вместе с тем, по коксуюмости, плотности, углеводородному составу (высокое содержание асфальтенов) битум напоминает вакуумный остаток процесса висбрекинга.

Таким образом, представленный материал по исследованию представленной пробы битумонасыщенной породы и качеству извлеченного экстракцией битума позволяет наметить варианты и технологии его использования и переработки с получением моторных топлив:

1. Исходная битумонасыщенная порода отвечает требованиям ГОСТа Р52129-2003 на минеральный порошок для использования в дорожных покрытиях.

2. Экстрагированный битум с установленными физико-химическими показателями качества без всякой доработки и облагораживания может быть использован в качестве спекающей или коксующей добавки для использования в коксохимической промышленности при получении металлургического кокса. Потребность в такого вида добавок составляет –1,5 млн. т/г.

3. Экстрагированный битум может быть подвергнут коксованию с получением:

а) углеводородного газа (~10% на исходный битум), который после гидроочистки, может быть использован в качестве технологического топлива;

б) дистиллятных фракций (~50-55% на исходный битум), которые могут быть подвергнуты гидрокаталитической переработки с получением высококачественных моторных топлив (бензина, дизельного топлива);

в) нефтяного кокса (~35-40% на исходный битум), который может быть использован в алюминиевой, цементной, металлургической и др. отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Старшов М.И., Газизуллин Р.Г., Старшов Н.М. Извлечение высоковязких нефтей и природных битумов // Известия ВУЗов. Нефть и газ. – 1980. – №5. – С.50-53.

[2] А.С. №950746 «Способ извлечения нефти из битуминозных пород». Оpubл. 15.08.82 г.

[3] Патент US №4929341. Оpubл. 29.05.1990 г.

[4] Патент US №4455217. Оpubл. 13.06.1984 г.

[5] Патент RU №2337938 «Установка и способ для выделения углеводородов из твердого источника» Оpubл. 10.11.2008 г.

[6] Колбин М.А., Васильева Р.В., Иванова Т.С., Фрязинов В.В., Определение группового состава нефтепродуктов, выкипающих выше 300°C методом жидкостной вытеснительной хроматографии. / Сб. научных трудов БашНИИ НП. вып. XVI «Исследование остаточных продуктов нефтепереработки». – Уфа: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – С. 5-11.

REFERENCES

[1] Starshov M. I., Gazizullin R. G., Starshov N. M. Extraction high-viscosity nefty and natural bitumens // *Izvestiya VUZov. Neft' i gaz.* – 1980. – No. 5. – S. 50-53. (in Russ.).

[2] A.S. No. 950746 "Way of oil recovery from bituminous rocks". Opubl. 15.08.82. (in Russ.).

[3] US patent No. 4929341. Opubl. 5/29/1990. (in Russ.).

[4] US patent No. 4455217. Opubl. 6/13/1984. (in Russ.).

[5] RU №2337938 "Installation and Way for Release of Hydrocarbons from a Firm Source" patent Opubl. 11/10/2008. (in Russ.).

[6] Kolbin M. A., Vasilyeva R. V., Ivanova T.S, Fryazinov V. V., Definition of group composition of oil products, the boiling-away above 300 °C by method of a liquid displacement chromatography. Sb. Nauchnyh trudov BASHNII NP. vyp. XVI "Research of residual products of oil processing". – Ufa: CNIITEneftehim, 1977. – S. 5-11.

МҰНАЙБИТУМДЫ ЖЫНЫСТАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІН ТАЛДАУ

М.Ж. Алмагамбетова, Ж.З. Халенова

Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлы-техникалық университет, Орал, Қазақстан

Түйін сөздер: битумды құм, асфальтендер, экстрагирленген битум, синтетикалық мұнай, шынайы қайнау температурасы, толуол, органикалық тұтастырғыш.

Аннотация. Мақалада көмірсутек шикізатының альтернативті көзі болып табылатын мұнайбитумды жыныстар сынамаларының талдауы қарастырылған. Мұнайбитумды жыныстардың органикалық бөлігін әртүрлі еріткіштер арқылы бөліп алып, олардың химиялық, физика-химиялық қасиеттері және фракциялық құрамдары анықталды. Зерттеулер мемлекеттік стандарттарға сай жүргізілді. Мұнайбитумды жыныстардың қолданылуы мүмкін бағыттары қарастырылды.

Поступила 23.05.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 176 – 184

UDC 543.6

**DETERMINATION OF PRESERVATIVES IN SOFT DRINKS
BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY**

Zh.E. Sartova, G.N. Sagandykova, M.B. Alimzhanova

Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis
Al Farabi Kazakh National University
janara_s@mail.ru

Keywords: soft drinks, preservatives, high performance liquid chromatography.

Abstract. This paper is devoted to analysis of chemical preservatives as sorbic and benzoic acids in soft drinks using high performance liquid chromatography. Chemical preservatives can be referred to substances that are applied in food production for increasing of storage time of foodstuffs. These substances should not damage human health.

Thus, optimal chromatographic parameters of analysis were investigated: retention times of sorbic and benzoic acids are 6.37 and 6.77 min, respectively, mobile phase composition - acetonitrile (15 %) and phosphate buffer (85 %), chromatographic column – Zorbax Phenyl SB-C18 (4.6 x 150 mm, 5,0 µm), flow - 1.5 ml/min. Concentrations of sorbic and benzoic acids were determined in soft drinks (energetic, carbonated and non-carbonated).

It was investigated that the highest content of preservatives were in such samples as «Burn», «Torpeda», «Sprite», «Dizzy energy», «Holiday», «Yeti», «Mirinda». Determined concentrations do not exceed maximum permitted concentrations (according to Technical Regulation of the Custom Union, sorbic acid - 300 mg/L, benzoic acid - 150 mg/kg).

УДК 543.6

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСЕРВАНТОВ В СОСТАВЕ
БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКОВ МЕТОДОМ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Ж.Е. Сартова, Г.Н. Сагандыкова, М.Б. Алимжанова

ДГП Центр физико-химических методов исследования и анализа
РГП КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: безалкогольные напитки, консерванты, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Аннотация. Данная статья посвящена анализу безалкогольных напитков на наличие химических консервантов, таких как сорбиновая и бензойная кислоты с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии. Химические консерванты относятся к веществам, применяемым в пищевой промышленности для увеличения срока хранения пищевых продуктов питания. Консерванты в составе безалкогольных напитков не должны вредить здоровью человека.

В результате проведения анализа были предложены хроматографические параметры анализа консервантов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: время удерживания сорбиновой и бензойной кислот – 6,37 и 6,77 минут, соответственно, состав подвижной фазы – ацетонитрил (15%) и

фосфатный буфер (85%), колонка – Zorbax Phenyl SB-C18 (4,6 x 150 мм, 5,0 мкм) и скорость потока подвижной фазы – 1,5 мл/мин.

Концентрации сорбиновой и бензойной кислот были количественно определены в образцах безалкогольных напитков (энергетические, газированные и негазированные напитки). Было установлено, что наибольшее содержание консервантов наблюдается в таких напитках, как «Burn», «Torpeda», «Sprite», «Dizzy energy», «Holiday», «Yeti», «Mirinda». Концентрации сорбиновой и бензойной кислот не превышают предельно допустимые значения (сорбиновая кислота – 300 мг/л, бензойная кислота – 150 мг/кг) согласно Техническому Регламенту Таможенного Союза (ТР ТС 029-2012).

Введение. В связи с повышением потребления напитков в мире рынок безалкогольных напитков стал активно развиваться. Тем не менее, потребление безалкогольных напитков имели и неблагоприятные последствия, которые сказывались на здоровье человека. Это связано с использованием химических консервантов, с целью увеличения срока годности продукта [1].

Химические консерванты, прежде всего, обеспечивают увеличение срока годности пищевых продуктов и защищают их от порчи. Только некоторые консерванты (сорбиновая кислота, сорбат калия, бензойная кислота, бензоат натрия, бензоат калия и т.д.) официально одобрены для использования в пищевых продуктах [2]. Добавление консервантов в пищевые продукты вызывает необходимость тщательного анализа для установления их концентраций и сравнения с предельно допустимыми [3]. Среди химических консервантов широко используемыми являются сорбиновая и бензойная кислоты. Согласно Техническому Регламенту Таможенного Союза (ТР ТС 029-2012), предельно допустимая концентрация бензойной кислоты в составе ароматизированных безалкогольных напитков – 150 мг/кг, сорбиновой кислоты – 300 мг/л [4].

При определении консервантов используются современные методики анализа с использованием хроматографических методов. Высокоэффективная жидкостная хроматография – наиболее широко используемый хроматографический метод для анализа добавок в продуктах питания.

Современные методики разработаны для определения различных консервантов с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии совместно с ультрафиолетовым детектированием [5-16]. Предлагаемые методики являются простыми, селективными и направлены на обнаружение различных консервантов при различных длинах волн.

Стандартные методики по определению пищевых добавок в продуктах питания наиболее часто включают в себя проведение ВЭЖХ анализов с ультрафиолетовым детектированием. В таблице 1 приведены действующие стандартные методики определения консервантов в безалкогольных напитках. Стандартные методы требуют большого объема времени и проведения трудоемких операций для пробоподготовки образцов к анализу. Среднее время анализа занимает 55-70 минут. Действующий ГОСТ 31669-2012 «Продукция соковая. Определение сахарозы, глюкозы, фруктозы и сорбита методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» позволяет определить консерванты с минимальной затратой времени – 15 минут. ГОСТ 30059-93 «Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия» отвечает всем требованиям по выбору метода определения консервантов в безалкогольных напитках. Общее время анализа составляет 44 минуты, диапазон определения 0,5-500,0 мг/л, также данная методика отличается высокой чувствительностью по отношению к консервантам.

Целью данного исследования было установление хроматографических параметров для экспрессного определения сорбиновой и бензойной кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и последующий анализ консервантов в образцах безалкогольных напитков.

Экспериментальная часть

Анализ консервантов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии совместно с диодно-матричным детектированием

Определение сорбиновой и бензойной кислот методом ВЭЖХ осуществляли с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа (Agilent 1100) с микродегазатором, четырехканальным градиентным насосом, устройством для ручного ввода проб и диодно-матричным детектором. Для регистрации и обработки хроматографических данных

использовалось программное обеспечение Agilent LC ChemStation. Обработка хроматограмм включала в себя определение площадей пиков, времен удерживания и обработку спектральной информации, полученной с помощью диодно-матричного детектора. Параметры хроматографирования приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Стандартизированные методики определения консервантов в безалкогольных напитках

№	Источник (ГОСТ, МУК и т.д.)	Тип анализа	Пробоподготовка (экстракция, фильтрация, упаривание т.д.)	Диапазон определения аналитов	Время анализа, мин	Ссылка
1	ГОСТ 30059-93 (действующий) «Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия»	ВЭЖХ/УФ, подвижная фаза: АСН : H_3PO_4 , pH 3,2 (15:85), колонка: C_{18} (0,15 x 4,6 мм, 5-6 мкм), $\nu = 1,2-1,7$ мл/мин, $t = 35$ еС, V (ввода) = 10 мкл, $\lambda = 210$ нм, τ уд.=25 мин (бензоат натрия)	Дегазация при 25°С, фильтрация (бумажный фильтр)	Сахарин – 0,5-100; Кофеин – 0,15-500; Бензоат натрия – 1-500; Аспартам – 10-1000 мг/л	40	[17]
3	Методика 04-50-2008 «Определение подсластителей (ацесульфам-К, аспартама, сахарина), консервантов (сорбиновой, бензойной кислоты и их солей), кофеина в напитках	ОФ-ВЭЖХ/УФ, колонка: Кромасил C_{18} (120 x 2,1 мм, 5 мкм), подвижная фаза: АСН / НАс, pH 4,9 (7:93), V (ввода) = 10 мкл, $\lambda = 254$ нм, τ уд.=10,5 мин (бензоат натрия), 23 мин (сорбат калия)	Разбавление	10–1000 мг/л (все аналиты)	66	[18]
4	ГОСТ Р ЕН 12856-2010 (действующий) «Продукты пищевые. Определение ацесульфам калия, аспартама и сахарина. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии»	ВЭЖХ-ТФЭ/УФ, подвижная фаза: АСН/ KH_2PO_4 (90/10), колонка: RP (100-300 x 4,0 мм, 3-10 мкм) V (ввода) = 10-20 мкл, $\lambda = 217$ нм, 227 нм, 265 нм, 220 нм. $\nu = 0,8-1$ мл/мин, τ уд.=6 мин (ацесульфам калия), 8 мин (сахарин), 32 мин (аспартам), 55 мин (сорбиновая и бензойная кислота)	Гомогенизация, фильтрование (мембранный фильтр, 0,45 мкм), центрифугирование	10-100 мг/л (все аналиты)	55	[19]
5	ГОСТ 31669-2012 (действующий) «Продукция соковая. Определение сахарозы, глюкозы, фруктозы и сорбита методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»	ВЭЖХ/Рефрактометрический детектор, колонка: аналитическая (30 мкм, 300 x 6,5 мм) подвижная фаза: Са-ЭДТА: H_2O (0,03-0,1 ммоль/л), $t = 80-90$ еС, $\nu = 0,5$ см ³ /мин, V (ввода) = 10-20 мкл, τ уд.=7,038 мин (сахароза), 8,137 мин (глюкоза), 9,827 мин (фруктоза), 14,748 мин (сорбит)	Разбавление водой (1:5), центрифугирование, фильтрование	Сахароза, глюкоза, фруктоза- 1,0-650,0 г/л Сорбит-0,3-60,0 г/л	15	[20]

В мерную колбу вместимостью 1,0 л добавили 1,0 мл 85% ортофосфорную кислоту, довели до метки дистиллированной водой и профильтровали через складчатый бумажный фильтр (синяя лента).

Выбор диапазона линейности для бензойной и сорбиновой кислот

Для выбора диапазона количественного определения консервантов был приготовлен исходный раствор смеси сорбиновой и бензойной кислот с концентрацией 1000,0 мг/л. Для приготовления исходного раствора кислот, 0,01 г сорбиновой кислоты и 0,01 г бензойной кислоты взвесили на аналитических весах, количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 10,0 мл и довели до метки 95 % - ным этанолом.

Таблица 2 – Параметры определения сорбиновой и бензойной кислот методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием

Параметры	Значение
Хроматограф	Agilent 1100 Series с диодно-матричным детектором
Хроматографическая колонка	Zorbax Phenyl SB-C18 (4,6 x 150 мм, 5,0 мкм)
Градиент	H ₃ PO ₄ pH 2,5 (B):ACN (C), Sigma Aldrich 0 мин: B/C = (85/15), 5 мин: B/C = (85/15), 7 мин: B/C = (0/100), 8 мин: B/C = (85/15), 9 мин: B/C = (85/15)
Длина волны	Сорбиновая кислота – 260 нм, бензойная кислота – 230 нм
Скорость потока подвижной фазы	1,5 мл/мин
Температура колонки	25 °С
Объем вводимой пробы	10 мкл
Время анализа	9,0 минут

Построение калибровочной зависимости площади пика от концентрации сорбиновой и бензойной кислот

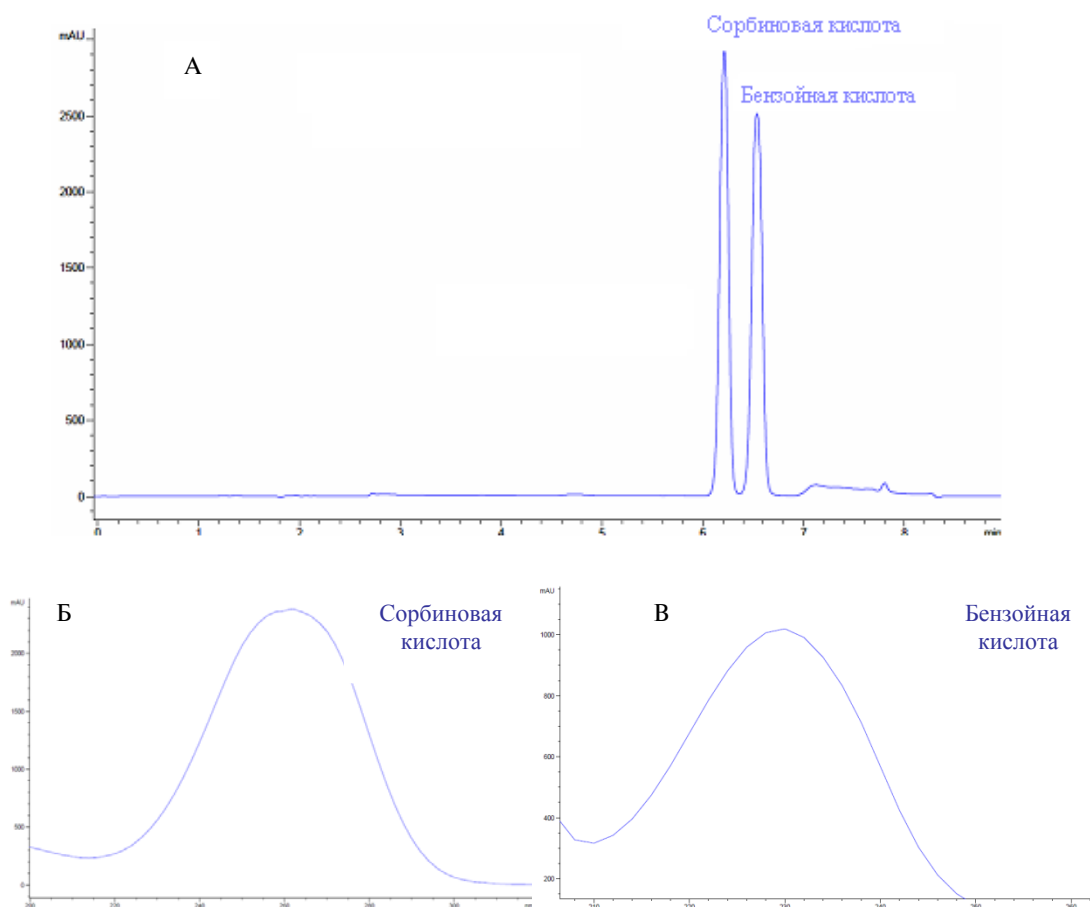


Рисунок 1 – Хроматограмма смеси сорбиновой и бензойной кислот с концентрацией 1000 мг/л (А) и спектры сорбиновой кислоты (Б) и бензойной кислот (В) с концентрацией 100,0 мг/л

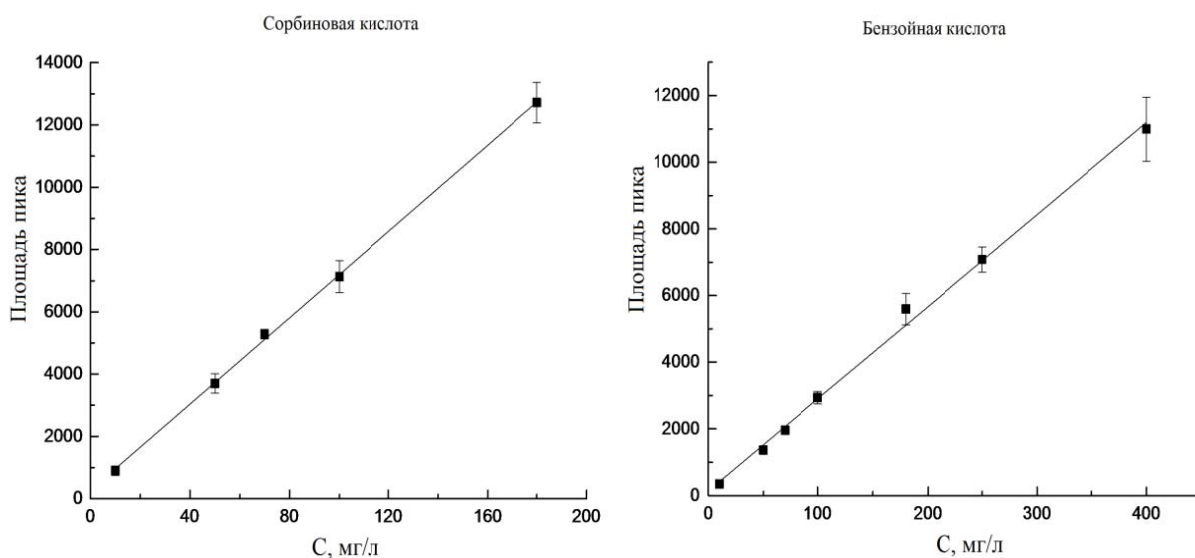


Рисунок 2 – Зависимость площади пика сорбиновой и бензойной кислот от концентрации, полученная методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием

Калибровочные графики были построены на основании анализа стандартных растворов сорбиновой и бензойной кислот с концентрациями 10,0; 50,0; 70,0; 100,0; 180,0; 250,0 и 400,0 мг/л, приготовленных из исходного раствора сорбиновой и бензойной кислот с концентрацией 1000,0 мг/л. Анализ консервантов проводили с использованием аналитической колонки Zorbax Phenyl SB-C18. С помощью стандартных образцов сорбиновой и бензойной кислот, были установлены времена удерживания и максимумы их поглощения. Времена удерживания сорбиновой и бензойной кислот на колонке Zorbax Phenyl SB-C18 при выбранных хроматографических параметрах составили 6,38 минут и 6,77 минут соответственно. Детектирование проводили при длинах волн 230 и 260 нм.

Хроматограмма стандартного раствора смеси сорбиновой и бензойной кислот с концентрацией приведены на рисунке 1.

В интервале концентраций 10,0-400,0 мг/л для бензойной кислоты и 10,0-180,0 мг/л для сорбиновой кислоты, были построены калибровочные зависимости площадей пиков сорбиновой и бензойной кислот от их концентрации (рисунок 2).

Из полученных данных можно сделать вывод, что калибровочная зависимость является линейной в интервале 10,0-400,0 мг/л для бензойной кислоты и 10,0-180,0 мг/л для сорбиновой кислоты, что позволяет использовать данный метод для анализа образцов безалкогольных напитков на содержание сорбиновой и бензойной кислот.

Приготовление образцов безалкогольных напитков для анализа

Образцы безалкогольных напитков приготовили разбавлением дистиллированной водой. Разбавление проводилось в двух соотношениях 1:1 и 1:9. Газированные напитки дегазировали с помощью насоса (Champion, aquarium air pump) и все образцы фильтровали через 0,45 мкм мембранный микрофильтр (Cronus, PTFE).

Результаты и обсуждения

Определение бензойной и сорбиновой кислот в безалкогольных напитках с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии

Для анализа были выбраны 20 образцов безалкогольных напитков, реализующихся в точках розничной торговли по городу Алматы (таблица 3). Приобретенные напитки проанализировали на ВЭЖХ и определили в них содержание сорбиновой и бензойной кислот.

Таблица 3 – Образцы исследуемых безалкогольных напитков

Название	Вкус	Производитель	Страна	Содержание сахара, г
<i>Газированные напитки</i>				
Laimon fresh	Лимон и мята	«GreenMe AG»	Швейцария	10,3
Coca-cola		«The Coca-Cola»	США	10,6
Sprite	Лимон	«The Coca-Cola»	США	10,2
Dizzy energy		«Даль Продукт»	Казахстан	10,0
7 up	Лимон и лайм	«Pepsico Ink»	США	9,88
Holiday		«ЮНИКС»	Казахстан	10,0
Torpeda		«GALANZ bottlers»	Казахстан	11,0
Yeti		«RG Brands Kazakhstan»	Казахстан	9,20
Mirinda	Апельсин	«Pepsico Ink»	США	12,0
Pepsi		«Pepsico Ink»	США	10,2
Schweppes		«GreenMe AG»	Швейцария	8,90
Burn		«The Coca-Cola»	США	11,6
<i>Негазированные напитки</i>				
Maxi чай	Зеленый чай	«GALANZ bottlers»	Казахстан	6,0
Frutta Mix	Черника	«Raimbek Bottlers»	Казахстан	10,0
Lipton	Зеленый чай	«RG Brands Kazakhstan»	Казахстан	6,8
Сочный	Вишня	ТОО «Компания ОБИС»	Казахстан	8,0
Juicy	Гранат	«Raimbek Bottlers»	Казахстан	11,0
Фруто няня	Ягода	ОАО «ПРОГРЕСС»	Россия	10,8
Добрыня	Вишня	«Goldy product»	Казахстан	4,0
Nestea	Лимон и мята	«Nestle»	Швейцария	7,5

Хроматограмма содержания сорбиновой и бензойной кислот в образце безалкогольного напитка Burn приведен на рисунке 3.

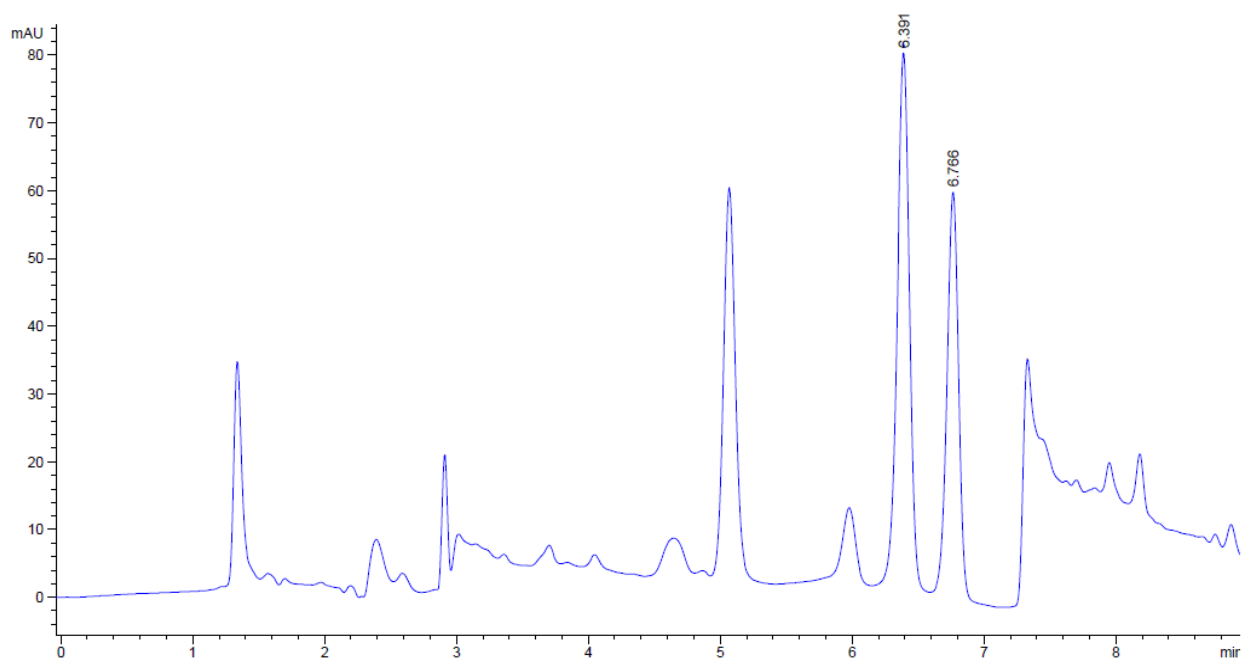


Рисунок 3 – Хроматограмма безалкогольного энергетического напитка Burn (сорбиновая кислота – 6,39 мин, бензойная кислота – 6,77 мин)

Результаты определения сорбиновой и бензойной кислот в различных образцах безалкогольных напитков приведены на рисунках 4 и 5.

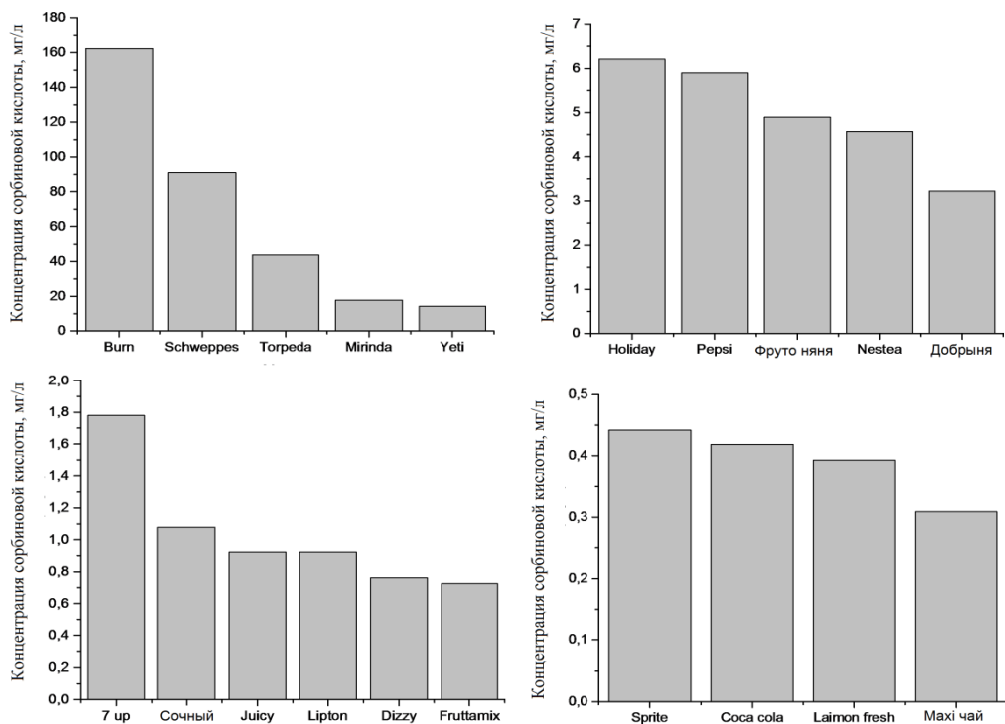


Рисунок 4 – Содержание сорбиновой кислоты в различных образцах безалкогольных напитков

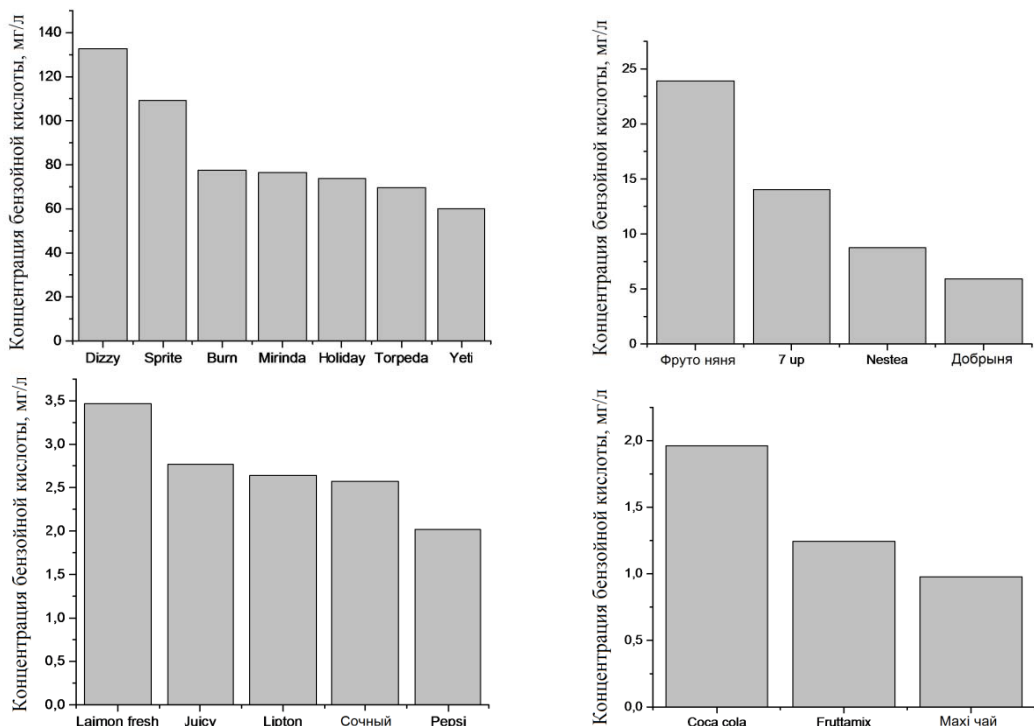


Рисунок 5 – Содержание бензойной кислоты в образцах безалкогольных напитков

Наибольшее количество сорбиновой и бензойной кислот содержится в напитках «Burn», «Torpeda», бензойной кислоты в напитках «Sprite», «Dizzy energy», «Holiday», «Yeti», «Mirinda».

Заключение. В ходе работы были установлены параметры хроматографирования для анализа сорбиновой и бензойной кислот в безалкогольных напитках: хроматографическая колонка – Zorbax Phenyl SB-C18, подвижная фаза – ацетонитрил (15%), фосфатный буфер (85%), время удерживания сорбиновой и бензойной кислот – 6,37 и 6,77 минут, соответственно, скорость потока мобильной фазы – 1,5 мл/мин.

Концентрации сорбиновой и бензойной кислот были определены в образцах безалкогольных напитков и было установлено, что содержание сорбиновой и бензойной кислот находится в пределах предельно допустимых концентраций. Содержание сорбиновой и бензойной кислот является наиболее высоким в энергетических напитках «Burn» (сорбиновая кислота – 162,3 мг/л, бензойная кислота – 77,5 мг/л), «Torpeda» (сорбиновая кислота – 43,7 мг/л, бензойная кислота – 69,7 мг/л). Также согласно ТР ТС 021-2011 о безопасности пищевой продукции, в продукции детского питания запрещается использование бензойной и сорбиновой кислот. Однако в исследованном образце детского напитка «Фруто няня» были обнаружены сорбиновая (4,9 мг/л) и бензойная (23,9 мг/л) кислоты.

ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. A. Oganeshjanc, A. L. Panasjuk, M. V. Gernet, R. A. Zajnullin, R. V. Kunakova (2012) Tehnologija bezalkogol'nyh napitkov. *GIORD, Sankt-peterburg*. ISBN: 978-5-98879-145-4. (In Russian)
- [2] Sarafanova L.S. (2004) Pishhevye dobavki: Jenciklopedija. *GIORD, Sankt-peterburg*. ISBN: 5-901065-79-4. (In Russian)
- [3] Benjamin Caballero, Paul M.Finglas, Fidel Toldra (2016) Encyclopedia of Food and Health. *Elsevier, Oxford*. ISBN: 9780123849533
- [4] TR TS 029-2012. Safety requirements for food additives, flavorings, and processing aids [Trebovanija bezopasnosti pishhevyyh dobavok, aromatizatorov i tehnologicheskikh vspomogatel'nyh sredstv]. *Council of the Eurasian Economic Commission, 2012*. (In Russian)
- [5] Sychev K.S (2010) Prakticheskoe rukovodstvo po zhidkostnoj hromatografii. *Tehnosfera, Moscow*. ISBN: 9785948362380. (In Russian)
- [6] Harry M. Pylypiw Jr., Maureen T. Grether. (2009) Rapid high-performance liquid chromatography method for the analysis of sodium benzoate and potassium sorbate in foods, *Journal of Chromatography A*, 883: 299-304. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00404-0
- [7] Goksel Altiocka, B. Ergun, Nafiz O. Can, Hassan Y. Aboul-Enein. (2007) Validated Reversed Phase HPLC Method for the Analysis of the Food Additive, Sodium Benzoate, in Soft Drinks and Jams, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 8: 1125-1136. DOI: 10.1080/10826070601128501
- [8] Janina S.G. Diogo, Liliana S.O. Silva, Angelina Pena, Celeste M. Lino. (2013) Risk assessment of additives through soft drinks and nectars consumption on Portuguese population: A 2010 survey, *Food and Chemical Toxicology*, 62: 548-553. DOI: 10.1016/j.fct.2013.09.006
- [9] Fardin Javanmardi, Mahboob Nemat, Masood Ansarin, Seyyed Rafie Arefhosseini. (2015) Benzoic and sorbic acid in soft drink, milk, ketchup sauce and bread by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with HPLC, *Food Additives & Contaminants: Part B*, 1: 32-39. DOI: 10.1080/19393210.2014.955534
- [10] Ruziye Cakir, Arzu Cagri-Mehmetoglu. (2013) Sorbic and benzoic acid in non-preservative-added food products in Turkey, *Food Additives & Contaminants: Part B*, 1: 47-54. DOI: 10.1080/19393210.2012.722131
- [11] C.M. Lino, A. Pena. (2010) Occurrence of caffeine, saccharin, benzoic acid and sorbic acid in soft drinks and nectars in Portugal and subsequent exposure assessment, *Food Chemistry*, 121: 503-508. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.12.073
- [12] Mansooreh Amirpour, Azim Arman, Ahmad Yolmeh, Maryam Akbari Azam, Zhila Moradi-Khatoonabadi. (2015) Sodium benzoate and potassium sorbate preservatives in food stuffs in Iran, *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2-8. DOI: 10.1080/19393210.2015.1021862
- [13] Orawan Kritsunankul, Jaron Jakmunee. (2011) Simultaneous determination of some food additives in soft drinks and other liquid foods by flow injection on-line dialysis coupled to high performance liquid chromatography, *Talanta*, 84: 1342-1349. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.02.045
- [14] Pelin Ulca, Beril Atamer, Mehtap Keskin, Hamide Z. Senyuva. (2013) Sorbate and benzoate in Turkish retail foodstuffs, *Food Additives & Contaminants: Part B*, 3: 209-213. DOI: 10.1080/19393210.2013.795609
- [15] Fardin Javanmardi, Mahboob Nemat, Masood Ansarin, Seyyed Rafie Arefhosseini. (2015) Benzoic and sorbic acid in soft drink, milk, ketchup sauce and bread by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with HPLC, *Food Additives & Contaminants: Part B*, 1: 32-39. DOI: 10.1080/19393210.2014.955534
- [16] Bahruddin Saad, Md. Fazlul Bari, Muhammad Idiris Saleh, Kamarudzman Ahmad, Mohd. Khairuddin Mohd. Talib. (2005) Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1073: 393-397. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.10.105

[17] GOST 30059-93. Soft drinks. Methods of determining of aspartame, saccharin, caffeine and sodium benzoate [Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия] Moscow, Russia, **2008**. (In Russian)

[18] Metodika 04-50-2008. Determination of sweeteners (acesulfame-K, aspartame, saccharin), preservatives (sorbic, benzoic acid and their salts), caffeine in beverages [Определение подсластителей (acesulfama-K, аспартама, сахарина), консервантов (сорбиновой, бензойной кислоты и их солей), кофеина в напитках] Sankt-Peterburg, Russia, **2013**. (In Russian)

[19] GOST R EN 12856-2010. Food products. Determination of acesulfame potassium, aspartame and saccharin. The method of high performance liquid chromatography [Продукты пищевые. Определение ацесульфам калия, аспартама и сахарина. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии] Moscow, Russia, **2011**. (In Russian)

[20] GOST 31669-2012. Production of juice. Determination of sucrose, glucose, fructose, and sorbitol by high performance liquid chromatography [Производство соковой. Определение сахарозы, глюкозы, фруктозы и сорбита методом высокоэффективной жидкостной хроматографии] Moscow, Russia, **2013**. (In Russian)

ЖОҒАРҒЫ ЭФФЕКТИВТІ СҰЙЫҚ ХРОМАТОГРАФИЯ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ АЛКОГОЛЬСІЗ СУСЫНДАРДЫҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ КОНСЕРВАНТТАРДЫ АНЫҚТАУ

Ж.Е. Сартова, Г.Н. Сагандықова, М.Б. Алимжанова

Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, Алматы қ., Қазақстан

Түйін сөздер: алкогольсіз сусындар, консерванттар, жоғарғы эффективті сұйық хроматография.

Аннотация. Берілген мақала алкогольсіз сусындардың құрамындағы сорбин және бензой қышқылы тәрізді консерванттарды жоғарғы эффективті сұйық хроматографияны қолдану арқылы зерттеуге арналған. Химиялық консерванттар тағам өнеркәсібінде сақтау мерзімін өсіру үшін қолданылатын заттарға жатады. Берілген қосындылардың мөлшері адам денсаулығына кері әсерін тигізбеу керек.

Зерттеу жүргізу нәтижесінде консерванттарды жоғарғы эффективті сұйық хроматография әдісімен зерттеудің тиімді хроматографиялық параметрлері ұсынылды: аналиттердің ұсталыну уақыты – 6,37 және 6,77 минут, сорбин және бензой қышқылдарына арналған хроматографиялау режимі – градиентті, қозғалмалы фаза – ацетонитрил (15%) және фосфатты буфер (85%), колонка – Zorbax Phenyl SB-C18 (4,6 x 150 мм, 5,0 мкм) және қозғалмалы фазаның ағын жылдамдығы – 1,5 мл/мин.

Түрлі алкогольсіз сусындардың үлгілерін (энергетикалық, газдалған және газдалмаған сусындар) зерттеу кезінде сорбин және бензой қышқылдарының мөлшері сандық анықталды. Консерванттардың ең көп мөлшері «Вип», «Торпеда», «Sprite», «Dizzy energy», «Holiday», «Yeti», «Mirinda» секілді сусындардың құрамынан анықталды. Анықталған концентрациялар Кеден Одағының Техникалық Регламентімен (ТР ТС 029-2012) бекітілген шектік рұқсат етілген концентрацияларға (сорбин қышқылы – 300 мг/л, бензой қышқылы – 150 мг/кг) сәйкес келеді.

Поступила 23.03.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 185 – 190

**IMMUNOMODULATORY ACTIVITY OF SOME
3,7-DIAZABICYCLO[3.3.1]NONANE DERIVATIVES****K.D. Praliyev¹, A.Ye. Malmakova², T.K. Iskakova¹, L.K. Baktybaeva²**¹ ISC “Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov”, Almaty, Kazakhstan² Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstanpraliyev@mail.ru; malmakova@mail.ru; tyynyshyk53@mail.ru**Key words:** bispidine, immunomodulator, biological activity, 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan, drugs.

Abstract. Bicyclic analogues of piperidine are of a great interest due to wide range of their pharmacological action. The analysis of the patent and scientific literature has shown that a wide range of biological activity of bicyclic piperidine derivatives is the main cause of increased attention to this class of compounds. The replacement of some groups, which are the building elements of the active center, on other ones by means of chemical reactions and checking how these transformations affect on pharmacological effects, have led to the new substances with more strong action than that of used in medical practice preparation levamisole. These novel compounds are the subject of invention. The synthesized compounds were tested at the Faculty of Biology and Biotechnology of the Kazakh National University named after al-Farabi. As a result of pharmacological screening it have been found that some compounds exhibit immunomodulatory activity and were recommended for in-depth study of their pharmacological properties.

ӘОЖ 547.834.3+541.69

**КЕЙБІР 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН
ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ ИММУНОТҰРАҚТАНДЫРҒЫШ
БЕЛСЕНДІЛІГІ****Қ.Ж. Пірәлиев¹, А.Е. Малмакова², Т.Қ. Ысқақова¹, Л.К. Бактыбаева²**¹ «А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ., Қазақстан Республикасы;² әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы

Кілт сөздер: биспидин, иммуномодулятор, биологиялық белсенділік, 3,7-дизабицикло [3.3.1]нонан, дәрілік заттар.

Аннотация. Патенттік және ғылыми әдебиеттерге сараптама бициклді пиридин туындыларының биологиялық белсенділігі осы класс қосылыстарына қызығушылық артуының басты себебі болып табылатындығын көрсетті. Бір топтарды - белсенді орталықтардың құрылыстық элементтерін басқа топтарға ауыстыру белгілі бір химиялық реакциялар топтамасы көмегімен жүргізілді. Жаңа заттардың фармакологиялық әсеріне трансформациялаулар әсерін бағалау кезінде, медицинада қолданылып жүрген левамизол дәрілік затының әсерінен асып түсетін, патенттеуге ұсынылатын жаңа қосылыстар анықталды.

Синтезделген биспидин туындылары әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің биология және биотехнология факультетінде сынақтан өтіп, нәтижесінде олардың арасынан иммунды тұрақтандырғыш қасиет көрсететін қосылыстар табылды. Осы қосылыстар жаңа дәрілік заттар іздеу мақсатымен ары қарай зерттеуге ұсынылды.

Кіріспе. «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ-ның синтетикалық және табиғи дәрілік заттар химиясы зертханасындағы зерттеу нәтижелері биспидин туындылары

антиаритмикалық әсермен бірге анальгетикалық, жергілікті анестезирлеуші, опиаттыққа қарсы, антиаритмиктер, спазмолитикалық, антимиикробты, антибактериалды, туберкулезге қарсы және т.б. белсенділіктер де анықталған [1-4]. N-пиперидин-4-он туындыларының кең спектрлі белсенділіктерге ие болуы осы қатардың қосылыстары арасынан жаңа эффективті дәрілік заттар іздестірудегі маңызын жоғарылатады [5-18].

Иммунитет – бұл ағзаны бөгде ақпараттарды тасымалдаушы белгілері бар зиянды заттар мен микроағзалардан қорғайтын жүйе. Бір ағзада бірге өмір сүре алатын гендік тұрғыда ұқсас құрылымдарды (молекула, жасуша) тандау мен ынталандыру иммунитеттің әсерімен жүзеге асады. Иммундық жүйе жасушалары саны мен функционалды белсенділігінің бұзылуы кезінде иммунды жетіспеушілік, аллергиялық, аутоиммундық және лимфопрولیферативті процестері сияқты иммунитеттік аурулар дамиды.

Ғалымдар иммундық жасушаларды (лимфоциттермен макрофагтар) «жасуша қартаюын төмендетеді, тіндерді жасартады» деп тұжырымдайды.

Иммундық жүйеде функционалды салмақ туа біткен және жүре келе қалыптасқан (немесе адаптивті) иммунитет факторлары көмегімен жүзеге асырылады. Иммундық жүйе жасушалары саны мен функционалды белсенділігінің бұзылуы кезінде иммунды жетіспеушілік, аллергиялық, аутоиммундық және лимфопрولیферативті процестері сияқты иммунитеттік аурулар дамиды. Осы аурулар иммундық терапияның кешенді әдістерімен емделеді. Солардың бірі – иммунотропты дәрілік препараттарды қолдану. Медициналық практикада иммунды ынталандырғыштар (левамизол, полиоксидоний (левамизолдың полимер туындысы), дибазол мен т.б.) ретінде қолданылатын синтетикалық препараттар ауқымы шектеулі [19].

Зерттеу әдістері

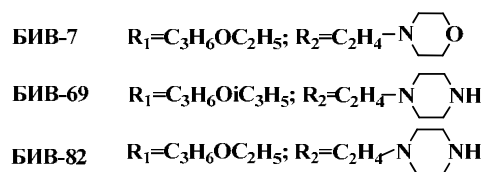
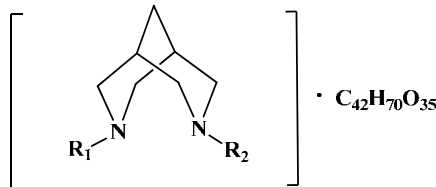
Миелді ынталандырушы әсер жасы 10–15 апталық, дене массасы 210–280 г жыныстары әр түрлі егеуқұйрықтарға зерттелді. Орбитальді қан тамырынан қан алынды. Қан алу зертханалық жануарларға арналған «Abacus junior vet» Diatron (Дания) гематологиялық анализатор көмегімен жүзеге асырылды.

Сан жілігінің сүйек майынан кариоциттерді (ЯБЖ-ядросы бар жасушалар) анықтау үшін жақпа май жасалды. Жақпа май Романовский бойынша боялып, микроскоп SA3300C (7x100 ұлғайту) арқылы әр жақпа майда 500 жасуша миелограммасы саналып, сүйек майының жасушалар түрлерінің әрқайсысының салыстырмалы және абсолютті саны анықталды.

Мәліметтерді статистикалық өңдеу Стьюдент критерийі бойынша өткізілді.

Зерттеу нәтижелері

1-(N-Алкоксиалкил)пиперидин-4-он құрылымына әр түрлі орынбасушылар енгізудің иммунды ынталандырғыш қасиетке әсерін анықтау, жоғары эффективті және уытсыз иммунитетті ынталандырғыш заттарды синтездеу мақсатында жаңа биспидиндер: 3-[3-(пропан-2-илокси)пропил]-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан және 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]-нонан алынды [20, 21]. Атап өткен биспидиндер май күйде болғандықтан, олардың қолданылуы ыңғайлы болу үшін ұнтақ тәрізді β-циклодекстринмен комплекстері синтезделінді. Осындай әдіс биспидин қосылыстарының суда ерігіштігін және тұрақтылығын жақсартуға мүмкіндік берді.



Иммунитетті ынталандырғыш қосылыстар іздестіру барысында алғашқы рет 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан туындылары арасынан эффективтілігі жоғары, жанама әсерлері аз 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанның β -циклодекстринмен комплексі табылып, БИВ-7 шифрімен биологиялық зерттеуге жіберілді [22]. Левамизол препаратымен салыстырғанда БИВ-7 өткір уыттылығы 16,7 есе төмен, терапевтикалық дозасы (TD_{50}) 20 есе жоғары болған. Егеуқұйрықтарға БИВ-7 енгізген соң, олардың қанында лейкоциттердің жалпы көрсеткіші 1,9 есеге артқан. Левамизолға қарағанда иммунитетті тұрақтандырғыштық белсенділігі бойынша 1,5 есеге әсерлілігі күшті.

БИВ-7 қосылысына жүргізілген биологиялық зерттеу нәтижелері биспидиндердің жаңа туындыларының арасынан иммунды ынталандырғыш қосылыстар синтездеуге деген қызығушылықты арттырып, жаңа туындылары синтезделді.

3-[3-(Пропан-2-илокси)пропил]-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диаза-бицикло[3.3.1]нонанның β -циклодекстринмен комплексі (БИВ-69) және 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанның β -циклодекстринмен комплексі (БИВ-82) зертханалық шифрлермен фармакологиялық зерттеуге жіберілді. Салыстыру препараттары левамизол мен пантогематоген қолданылды.

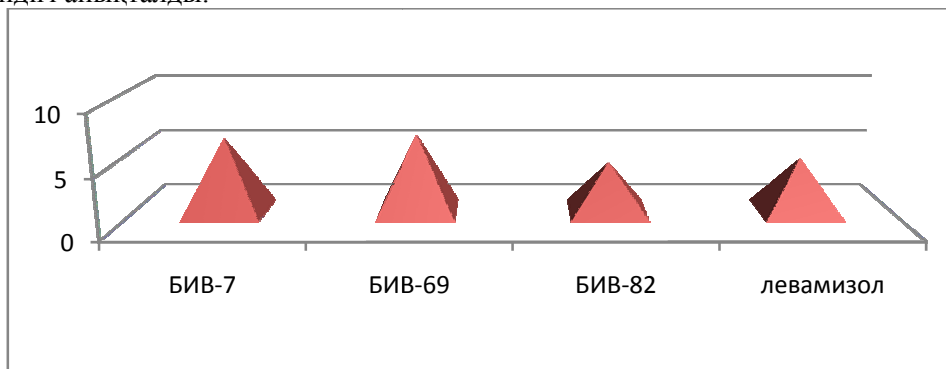
Натрий циклофосфамидпен туғызылатын миелодепрессивті синдром кезінде жануарларға сүйек майының жасуша пулдарының пролиферативті белсенділігі мен перифериялық лимфомиелді мүшелерден жасушаларды шығарып тастауды ынталандыратын БИВ-69 мен БИВ-82 егеуқұйрықтарға егілді.

Физиологиялық ерітінді егілген бақылаудағы жануарлармен салыстырғанда БИВ-69 және БИВ-82 қосылыстарымен емдеу жүргізу кезінде, қандағы лейкоцитарлы жалпы көрсеткіш бойынша левамизолдан 1,6 және 1,2 есеге жоғары болды.

Бірінші егуден соң-ақ БИВ-69 және БИВ-82 аса жоғары белсенділік көрсетті. Бақылау мәнінен абсолютті лейкоцитарлы көрсеткіш БИВ-69 2,3 есе, ал БИВ-82 1,8 есе, лимфоциттің абсолютті мәні БИВ-69 2,3 есе, БИВ-82 1,3 есе артты. БИВ-69-ды енгізу бақылау мәнінен моноциттер көрсеткіштерінің абсолютті мәні 2,7 есе өскендігі байқалды, БИВ-69 гранулоцитарлы лейкоциттер көрсеткішіне де оң әсер етіп, олардың саны бақылау мәнінен 2,4 есе өсті. БИВ-69 эритроциттер мен тромбоциттердің пролиферативті белсенділігін ынталандырады. БИВ-69 бен БИВ-82 енгізу гранулоцитарлы лейкоциттер көрсеткішіне де оң әсер етіп, олардың саны бақылау мәнінен 2,4 есе және 1,2 есе ($p \leq 0,01$) бақылау мәнінен асып түскен.

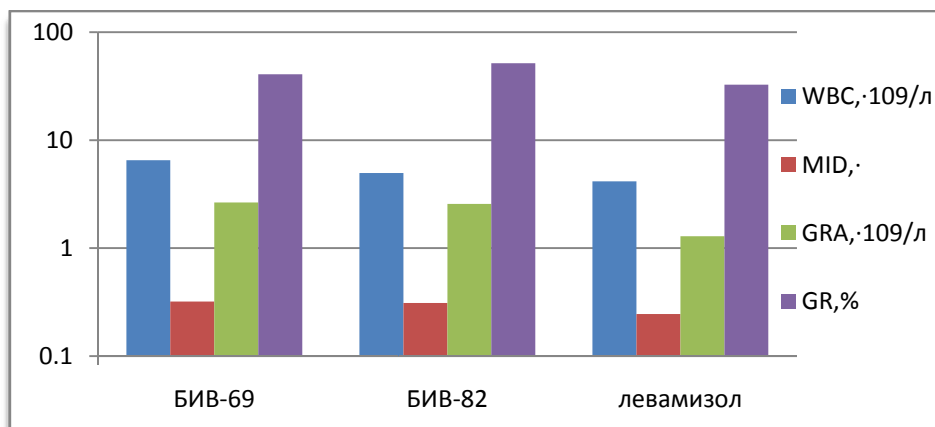
БИВ-69 тромбоцитар жасушалардың бөлінуін ынталандырып, 6-күні қандағы тромбоциттер көрсеткіші бақылау мәнінен 1,1 есе, БИВ-82 егілген топтағы 1,2 есе өсті.

БИВ-82 қосылысы енгізілген жануарлар қан көрсеткіштері, атап айтқанда бақылау жануарлары $(2,79 \pm 0,65) \cdot 10^9/L$ қан мәнінен лейкоцитарлы жасушалар $(4,96 \pm 0,03) \cdot 10^9/L$ қан мәніне дейін өскен, яғни 1,78 есе жақсарған. Қосылыспен емдеу жүргізген соң лимфоциттің абсолютті мәні қанның $(1,55 \pm 0,25) \cdot 10^9/l$ орнына қанның $(2,07 \pm 0,05) \cdot 10^9/l$ мәнін құрады. Моноцитарлы жасушалардың қалпына келуі пулында біршама әсер тіркелді. 28 тәулік БИВ-69 көмегімен жүргізілген ем кезінде олардың бұрынғы қалпына келуі $(23,4 \pm 0,05) \cdot 10^6$ дейін қарқынды жүріп, бақыланушы топ көрсеткіштері 1,3 есе, интактты жануарлардан 1,3 есе, ал левамизолдан 1,8 есе жоғары екендігі анықталды.



1 сурет – БИВ-7, БИВ-69, БИВ-82 және левамизолдың лейкоцитарлық көрсеткіштерінің мәні

БИВ-82 егілген кезде лейкоциттер субпопуляция көрсеткіштерінің салыстырмалы мәндерінде де біршама өсулер байқалды, лейкопозге қатысты ынталандырғыш әсерге ие екендігі анықталды.



2 сурет – БИВ-69, БИВ-82 пен левамизол егілгеннен кейінгі жалпы лейкоцитарлы (WBC), моноцитарлы-эозинофилді (MID), гранулоцитарлы (GRA), салыстырмалы гранулоцитарлы (GR) көрсеткіштері

2 суреттен бірнеше қан көрсеткіші бойынша медицинада қолданылатын левамизол препаратымен салыстырғанда, (3-[3-(пропан-2-илокси)пропил]-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан мен 3-[3-этоксипропил]-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанның β-циклодекстринмен комплекстері сәйкесінше (БИВ-69) және (БИВ-82) иммунды ынталандырғыш белсенділіктерінің қан құрамы көрсеткіштеріне қаншалықты әсер ететіндігін көруге болады.

Қорытынды

Биспидин циклінің 3-жағдайдағы азот атомындағы алкоксиалкил топтарын ұзарту және 7-жағдайдағы азот атомына гетероциклилалкил тобы ретінде пиперазиноэтил орынбасушысын енгізгенде, иммунды ынталандырғыш белсенділік артатындығы анықталды.

Зерттеуді қаржыландыру көздері

Келтірілген зерттеу жұмысы «Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ ғылыми-зерттеу жұмыстары: «Расширенное исследование фармакологических свойств выявленных эффективных соединений, оптимизация технологических схем получения» 2012 ж. (0212 РК 01229), «Разработка оригинальных синтетических иммуномодуляторов и/или геропротекторов» 2012 ж. (0212 РК 01417) мен «Направленный молекулярный дизайн потенциальных иммуномодуляторов и геропротекторов в ряду новых насыщенных карбо- и гетеро(аза-, окса- и/или тиа-)циклических систем» 2013 ж. (0213 РК 01741) бағдарламаларына сай орындалып қаржыландырылды.

ӘДЕБИЕТ

[1] Тоғызбаева Н.А., Малмакова А.Е., Ибраева С.С. 3-(3-изопроксипропил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанның иммунды ынталандырушы белсенділігі // Республ. ғылыми-тәжірибелік конфер. матер. «Білім. Ғылым. Инновация: Өзекті мәселелері мен даму жолдары». - Қызылорда, 2010. – Б.238-241.

[2] Предпат. 10443 РК. Оксалат 3-(2-этоксипропил)-7-(3-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана, обладающий фармакологической активностью, и полупродукт его получения /Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Исмагулова Н.А., Ю В.К., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубл. 16.07.01, Бюл. №7. - 5 с.

[3] Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Тоғызбаева Н.А., Малмакова А.Е., Толиспаев Е.Б., Жумаш М.К. Поиск антимикробных препаратов в ряду бициклических производных биспидина //Матер. I Междунар. Российско-Казахстанской конф. по химии и химической технологии. - Томск, 2011. - С.352-354.

[4] Тоғызбаева Н.А., Малмакова А.Е., Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Кемельбеков У.С. Новые бициклические синтоны потенциально фармакологически активных соединений //Хим. ж. Каз.-2011.-№1.-С. 32-39.

[5] Praliyev K.D., Iskakova T.K., Bismilda V.L., Togzybayeva N.A., Malmakova A.Ye., Ibrayeva S.S., Seilkanov T.M. Synthesis, structure and antibacterial activity of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // Хим. ж. Каз. – 2014. - №2. -С.151-158.

[6] Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Какимова А.О., Ергалиева А.Б., Исмагулова А.Ж., Сейлханов Т.М. Бензоилоксимы на основе 3,7-дизамещенных 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-онов //Тезисы докл. III Всеросс. (с междунар. учас.) науч. конф. «Успехи синтеза и комплексообразования».- Москва, 2014.- С.261.

[7] Yu V.K., Berlin K.D., Iskakova T.K., Faskhutdinov M.F., Praliyev K.D., Lee Ch.P., Ten A.Yu., Malmakova A.E. Unusual conformational behavior of 3,7-dihetera(N,N-,N,O-;N,S-)bicycle[3.3.1]nonan-9-ols via NMR analysis //Phosphorus, sulfur, and silicon.-2014.-Vol.189, №7-8.-P.864-872.

[8] Малмакова А.Е., Ергалиева А.Б. Какимова А.О., Исмагулова А.Ж., Исакова Т.К., Пралиев К.Д., Сейлханов Т.М. Подходы к синтезу новых биологически активных производных биспидина //Матер. VI Молодеж. конф. ИОХ РАН, посвященная 80-летию со дня основания ИОХ РАН.- Москва, 2014.-С.210-211.

[9] Малмакова А.Е., Ергалиева А.Б., Какимова А.О., Исмагулова А.Ж. Разработка потенциальных антибактериальных средств на основе производных биспидина //Матер. XV междунар. научно-прак. конф. студентов и молодых ученых им. проф. Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке».-Томск, 2014.- С. 137-139.

[10] Пралиев К.Д. Исакова Т.К. Ибраева С.С., Мукушева Г.К., Адекенов С.М., Малмакова А.Е. N-алкоксиалкилпиперидоны в направленном синтезе фармакологически активных веществ //Матер. междунар. научно-практ. конф., посв. 75-летию со дня рожд. В.Н.Николаева.-Чебоксары, 2013.-С.144-146.

[11] Ыбраева С.С., Пралиев К.Ж., Исакова Т.К., Малмакова А.Е. 1-(2-Этоксипропил)-4-алкинилпиперидоллар – фармакологиялык белсенди заттар алудың маңызды синтондары //Хим. ж. Каз. - 2013. - № 3.-С. 111-127.

[12] Жаксимаева Ж.М., Абдилданова А.А., Тогызбаева Н.А., Серикбаева К.Т., Малмакова А.Е. Поиск фармакологически активных соединений в ряду производных биспидина //Тезисы докл. Всеросс. молодеж. конф.-школа «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в орг. и металлоорг. химии XXI века».- Санкт-Петербург, 2010.- С.66.

[13] Тогызбаева Н.А., Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Малмакова А.Е. Новые структурные аналоги природного алкалоида спартеина //Актуальные проблемы развития биоорг. химии: матер. междунар. научн. конф.- Ташкент, 2010.-С. 103-104.

[14] Praliyev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.E., Ibraeva S.S., Baktybaeva L.K. Novel 3-(3-Ethoxypropyl)-7-azacyclop[3.3.1]nonane Derivatives //Abstr. of 5th EuCheMS Chemistry Congress.-Istanbul, 2014.-P.1187.

[15] Malmakova A.E., Tolisbaev Ye.B., Togyzbaeva N.A., Iskakova T.K., Praliyev K.D. Search for novel potencial analgetics in a number of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane //Abstr. of IV Internat. Conf. «Innovative Ideas and Nechnologies-2011».- Almaty, 2011.- P. 229-230.

[16] Толисбаев Е.Б., Тогызбаева Н.А., Малмакова А.Е., Исакова Т.К., Пралиев К.Д. Поиск новых потенциальных обезболивающих средств в ряду 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана //Тезисы докл. IV Междунар. конф. «Иновационные идеи и технологии-2011».- Алматы, 2011.- С. 227-228.

[17] Пралиев К.Д. Тогызбаева Н.А., Малмакова А.Е., Толисбаев Е.Б. Жумаш М.К. Некоторые подходы к синтезу фармакологически активных аналогов биспидина //Тезисы докл. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.- Волгоград, 2011.-С. 347.

[18] Praliyev K.D., Togyzbaeva N.A., Malmakova A.E., Tolisbaev Ye.B., Zhumash M.K. Some approaches to synthesis of pharmacogically active bispidine analogs //Abstr. of XIX Mendeleev congress in general and applied chemistry.- Volgograd, 2011. - P. 340.

[19] Машковский М.Д. Лекарственные средства.-М., Изд. Медицина, 1986.- Т.2, С. 169-170.

[20] Иннов. пат. 28532 РК. Комплекс 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-пиперазинэтил)-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана с β-циклодекстрином, обладающий миелостимулирующей активностью / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Ибраева С.С., Бактыбаева Л.К., Малмакова А.Е.; опубли. 15.05.2014, Бюл. №6.-6с.

[21] Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Бактыбаева Л.К., Малмакова А.Е. Синтез и миелостимулирующая активность некоторых производных 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана // Хим. фарм. журнал.-2015.-Т.49.-№5.-С. 8-11.

[22] Предпат. 19832 РК. 3-(3-Изопропанилоксипропил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана и промежуточные продукты его синтеза /Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Жаксимаева Ж.М., Тогызбаева Н.А., Кемельбеков У.С., Ю.В.К., Бактыбаева Л.К., Свамбаев Е.А.; опубли. 15.08.2008, Бюл. №8 - 14с.

REFERENCES

[1] Togyzbayeva N.A., Malmakova A.Ye., Ibrayeva S.S. *Mater. of Respubl. Scient.-pract. conf. «Knowledge. Science. Innovation: Main problems and growing ways*, Kyzylorda, **2010**, 238-241(in Kaz.).

[2] Predpat. 10443 RK. Praliyev K.D., Iskakova T.K., Ismagulova N.A., Ju.V.K., Shin S.N., Baktybaeva L.K., Berlin K.D.; opubl. **16.07.01**, Bjul. №7, 5 (in Russ.).

[3] Praliyev K.D., Iskakova T.K., Togyzbayeva N.A., Malmakova A.Ye., Zhumash M.K. *Mater. of I Internat. Russian-Kazakhstan conf. in chemistry and chem. technology*, Tomsk, **2011**, 352-354(in Russ.).

[4] Togyzbayeva N.A., Malmakova A.Ye., Praliyev K.D., Iskakova T.K., Kemel'bekov U.C. *Him. j. Kaz.*,**2011**, 1, 32-39(in Russ.).

[5] Praliyev K.D., Iskakova T.K., Bismilda V.L., Togyzbayeva N.A., Malmakova A.Ye., Ibrayeva S.S., Seilkhanov T.M. *Him. j. Kaz.*,**2014**, 2, 151-158 (in Eng.).

[6] Praliyev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.Ye., Kakimova A.O., Ergaliev A.B., Ismagulova A.Zh., Seilkhanov T.M. *Abstr. of III Russian (with internat. particip.) scient. conf. «Progress of complex formation synthesis»*, Moscow, **2014**, 261(in Russ.).

[7] Yu V.K., Berlin K.D., Iskakova T.K., Faskhutdinov M.F., Praliyev K.D., Lee Ch.P., Ten A.Yu., Malmakova A.E. *Phosphorus, sulfur, and silicon*, **2014**, 189 (7-8), 864-872(in Eng.).

[8] Malmakova A.Ye., Ergaliev A.B., Kakimova A.O., Ismagulova A.Zh., Iskakova T.K., Praliyev K.D., Seilkhanov T.M. *Mater. of VI Youth conf. IOHRAN, dedicated 80-years from birth IOH RAN*, Moskva, **2014**, 210-211(in Russ.).

- [9] Malmakova A.Ye., Ergaliev A.B., Kakimova A.O., Ismagulova A.Zh. Mater. of XV internat. prof. L.P. Kulev's scient.-pract. conf. of students and young scientists «Chemistry and chemical technology in XXI century», Tomsk, 2014, 137-139(in Russ.).
- [10] Praliev K.D., Iskakova T.K., Ibrayeva S.S., Mukusheva G.K., Adekenov S.M., Malmakova A.Ye. Mater. of Internat. Scient.-Pract. Conf., dedicated 75th birthday of V.N.Nikolaiev, Cheboksary, 2013, 144-146(in Russ.).
- [11] Ibrayeva S.S., Praliev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.Ye. Him. j. Kaz., 2013, 3, 111-127(in Kaz.).
- [12] Zhaksibaeva Zh.M., Abdildanova A.A., Togyzbayeva N.A., Serikbaeva K.T., Malmakova A.Ye. Abstr. of Russian Youth's Conf.-School «Ideas and heritage of A.E. Favorskii in org. and metal org. chemistry of XXI century», Sankt-Peterburg, 2010, 66 (in Russ.).
- [13] Togyzbayeva N.A., Praliev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.Ye. Abstr. of international scientific conf. «Actual problems of bioorg. chemistry evolution», Tashkent, 2010, 103-104 (in Russ.).
- [14] Praliyev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.E., Ibraeva S.S., Baktybaeva L.K. Abstr. of 5th EuCheMS Chemistry Congress, Istanbul, 2014, 1187 (in Eng.).
- [15] Malmakova A.E., Tolisbaev Ye.B., Togyzbaeva N.A., Iskakova T.K., Praliyev K.D. Abstr. of IV Internat. Conf. «Innovative Ideas and Nechnologies-2011», Almaty, 2011, 229-230 (in Eng.).
- [16] Tolisbaev Ye.B., Togyzbaeva N.A., Malmakova A.Ye., Iskakova T.K., Praliev K.D. Abstr. of IV Internat. Conf. «Innovative Ideas and Nechnologies-2011», Almaty, 2011, 227-228(in Russ.).
- [17] Praliev K.D., Togyzbaeva N.A., Malmakova A.Ye., Tolisbaev Ye.B., Zhumash M.K. Abstr. of XIX Mendeleev congress in general and applied chemistry, Volgograd, 2011, 347 (in Russ.).
- [18] Praliyev K.D., Togyzbaeva N.A., Malmakova A.E., Tolisbaev Ye.B., Zhumash M.K. Abstr. of XIX Mendeleev congress in general and applied chemistry, Volgograd, 2011, 340 (in Eng.).
- [19] Mashkovski M.D. Druds.-M., Izd. Medicina, 1986, 2, 169-170. (in Russ.).
- [20] Innov. pat. 28532 RK. Praliev K.D., Iskakova T.K., Ibraeva C.C., Baktybaeva L.K., Malmakova A.E.; opubl. 15.05.2014, Bjul. №6,6 (in Russ.).
- [21] Praliev K.D., Iskakova T.K., Baktybaeva L.K., Malmakova A.E. Chem.pharm. journal, 2015,49, 5, 8-11 (in Russ.).
- [22] Predpat. 19832 RK. Praliev K.D., Iskakova T.K., Zhaksibaeva Zh.M., Togyzbaeva N.A., Kemel'bekov U.C., Ju.V.K., Baktybaeva L.K., Svambaev E.A.; opubl. 15.08.2008, Bjul. №8, 14 (in Russ.).

ИММУНОМОДУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

К.Д. Пралиев¹, А.Е. Малмакова², Т.К. Искакова¹, Л.К. Бактыбаева²

¹ АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

² Казахский национальный университет, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: биспидин, иммуномодулятор, биологическая активность, 3,7-диазабицикло [3.3.1]нонан, лекарственные вещества.

Аннотация. Анализ патентной и научной литературы показал, что широкий спектр биологической активности бициклических производных пиперидина является основной причиной повышенного внимания к этому классу соединений. Замена одних групп – строительных элементов активного центра – на другие путем реализации определенного набора химических реакций и проверка того, как скажутся эти трансформации на его фармакологическом действии, привела к новым веществам, превосходящим по действию применяемое в медицинской практике лекарственное средство левамизол и представляющим предмет патентования.

Синтезированные соединения прошли испытания на факультете биологии и биотехнологии Казахского национального университета им. аль-Фараби. В результате фармакологического скрининга установлено, что некоторые соединения проявляют иммуномодулирующую активность, и были рекомендованы для углубленного изучения их фармакологических свойств.

Поступила 23.03.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 191 – 195

THE ANODIC OXIDATION OF HYDROGEN SULPHIDE ON THE PARTICULATE ELECTRODE**M.O.Altynbekova¹, A.B.Bayeshov², S.A.Dzhumadullaeva¹,
B.S.Abzhalov¹, U.A. Abduvaliyeva²**¹Ahmet Yesevi International Kazakh-turkish University, Turkestan, Kazakhstan²Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry by D.V.Sokolsky, Almaty, Kazakhstan**Keywords:** oil, hydrogen sulfide, electrode, technology, sulfide, sulphate**Abstract:** Hydrogen sulfide is a secondary product of oil refining and coke production. Therefore, cleaning of gases from hydrogen sulfide is important problem of the modern petrochemical industry. The process of oxidation of hydrogen sulfide gas studied by electrolysis of the lump of lead, zinc and graphite electrodes under galvanostatic conditions. It is shown that the oxidation of hydrogen sulphide form sulfate ions in a neutral medium.

Studies carried out in a solution of sodium sulfate on various fragmented electrodes (Pb, Zn, C) shows that in the study of the influence of current density at current transmitting electrodes found that the curve of current efficiency of the oxidation of hydrogen sulphide passes through a maximum. It is shown that a change in concentration of sodium sulfate solution increases the rate of oxidation of hydrogen sulphide. When studying the effect of the duration of the electrolysis, it was found that over time the yield of sulfate ions at the short duration of the experiment increases, then decreases. Studies have shown that the maximum yield of product is observed at a current density of 400 - 600 A/m² and at the electrolysis duration of 50-60 minutes.

ӘОЖ541.13.661.1

**КҮКІРТСУТЕК ГАЗЫНЫҢ ТҮЙІРШІКТІ
ЭЛЕКТРОДТАРДА АНОДТЫ ТОТЫҒУЫ****М.О. Алтынбекова¹, А.Б. Баешов², С.А. Джумадуллаева¹,
Б.С. Абжалов¹, У.А. Абдувалиева²**¹Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан;²Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан**Тірек сөздер:** мұнай, күкіртсутек, электрод, технология, сульфид, сульфат**Аннотация:** Күкіртсутек мұнай өңдеу және кокс өндірісінің жанама өнімі болып табылады. Сондықтан, күкіртсутекті газдардан тазалау қазіргі заманғы мұнай-химия өнеркәсібінің өзекті мәселелерінің бірі. Күкіртсутек газының тотығуын гальваностатикалық жағдайда қорғасын, мырыш, графит қатысында зерттелді. Бейтарап ортада күкіртсутекті тотықтырған кезде тотығудың негізгі өнімі болып сульфат – ионы түзілетіндігі анықталды.

Натрий сульфаты ерітіндісіндегі әр түрлі түйіршікті электродтарда күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымына ток бергіш электродтағы (Pb, Zn, C) ток тығыздығының әсерін өсуіне байланысты максимум арқылы өтетіндігі анықталды. Натрий сульфаты ерітіндісінің әртүрлі концентрациясында күкіртсутектің тотығуының жылдамдығы артатындығы көрсетілді. Электролиз ұзақтығының әсерін зерттегенде уақыт өткен сайын сульфат – иондарының түзілу шығымы бастапқыда күрт өсіп, сонан соң кемитіндігі көрсетілді. Жүргізілген тәжірибелер нәтижесі өнімнің ең жоғары шығымы, ток тығыздығы 400 -600 A/m² және электролиз ұзақтығы 50-60 минут болған кезде байқалатындығын көрсетілді.

Ауа құрамындағы күкіртсутек мөлшерінің көбеюі күкірттің және оның қосылыстарының табиғатта айналымына тікелей байланысты. Күкіртсутектің атмосферада түзілуінің бір көзі – биогенді болып табылады. Биосферадағы күкіртсутектің фондық концентрациясы $0,2 \cdot 10^{-3}$, бұл

мөлшерде ол ауадан екі тәулікте алмасып отырылады [1-4]. Ол негізінде топырақтағы серобактериялардан немесе теңіз суынан шығады. Жердің құрғақ бетіне шығатын әртүрлі газдардың құрамында күкіртсутектің үлесі бар.

Мұнай, көмір өндірістеріндегі газдарды өңдеу процестерінде - қоршаған ортаға, тірі организмдерге тигізетін залалы көп, әр түрлі мөлшерде өте зиянды, улы газ – күкіртсутек түзіледі [5,6]. Осыған сәйкес, күкіртсутекті міндетті түрде залалсыздандыру, оны басқа тотыққан қосылыстарға айналдыру, одан пайдалы заттар алу - экологиялық және экономикалық проблемаларды шешетін мәселелердің бірі.

Күкіртсутекті газдарын пайдалы заттарға айналдырудың бірнеше технологиялық әдістері бар. Күкіртсутекті тотықтырғанда, немесе құрамында күкіртсутек бар газдарды өндегенде, міндетті түрде қоршаған ортаны қорғауға бағытталған шараларды қолданып отыру қажет. Күкіртсутекті тотықтыру - қоршаған ортаны қорғау мақсатында немесе, одан пайдалы өнімдер алу бағытында ғана емес, сонымен қатар күрделі газдар қоспасын тазарту үшін де қажет. Себебі, газдарды жылу көзі ретінде қолданғанда, олардан - метанол, аммиак, жасанды отын алу үшін де, ол газдарды - күкірт қосылыстарынан, әсіресе күкіртсутек газының алдын-ала тазарту қажет. Осыған орай әртүрлі газдар қоспасын күкіртсутектен тазартып тұру маңызды технологиялық іс-әрекеттердің бірі [7-10].

Атмосферада күкіртті газдар ұзақ сақталмайды. Ауа райы құрғақ жағдайда 2-3 аптадан, ылғалды және атмосферада құрамында аммиак болған жағдайда бірнеше сағаттарға дейін ғана сақталады. Атмосферадағы ылғалмен әрекеттесіп - каталитикалық, фотохимиялық реакциялардың әсерінен тотығып H_2SO_4 ерітіндісін түзеді. Сөйтіп бұл қосылыстың қауіптілігі арта түседі- күкіртті қосындылар ауа массасымен бірге жел арқылы көшіп сульфатты қосылыстарға ауысады [11-15]. Олардың көшуі желдің жылдамдығы 10 м/сек жағдайда 750-1500 м биіктікте жүреді, күкіртті газдардың таралуы 300-400 км қашықтыққа дейін жететіндігі анықталған.

Сондықтан, күкіртсутек газын түйіршікті - қорғасын, мырыш, графит электродтарында тотықтыру ерекшеліктерін зерттеп, соның нәтижесінде өндіріс қалдықтары - күкіртсутек газын залалсыздандыру және одан пайдалы өнім алу мәселесін, электрохимиялық жолмен шешудің экологиялық тұрғыдан маңызы өте зор. Осыған байланысты біздің жұмысымыздың негізгі мақсаты күкіртсутек газын натрий сульфаты ерітіндісінде, түйіршікті - қорғасын, мырыш, графит электродтарында тотықтыру ерекшеліктерін анықтау.

Тәжірибе әдістемесі

Электрохимиялық зерттеулер гальваностатикалық жағдайда термостатталған электролизерде жүргізілді. Тәжірибелер, анод және катод кеңістіктері МК-40 маркалы катионитті мембранамен бөлінген, көлемі 100 мл электролизерде жүргізілді. Ток В-24 маркалы ток түзеткіші арқылы электролизерге беріліп отырды.

Зерттеу жұмыстарында анод ретінде түйіршікті - қорғасын, мырыш, графит электродтары қолданылды. Бұл электродтардың ерекшелігі – процесс электродтың бүкіл көлемінде өтіп, процестің жоғары жылдамдықпен жүруін қамтамасыз етуі.

Нәтижелер және оларды талқылау

Күкіртті мұнайларды өндеуден алынған өнімдердің барлық түрлерінде кездесетін күкіртті қосылыстар жоғары коррозиялық активтілік көрсетеді. Күкіртті қосылыстардан тазалау - сілтімен әрекеттеу әдісімен, тотықтыру, мерқаптансыздандыру тағы да гидрогенизациялау әдістерімен іске асыру туралы мәліметтер [16, 17] жұмыстарда келтірілген.

Алдын-ала мынадай тәжірибелер жасалынды: түйіршікті (Pb, Zn, C) электродтардың төменгі жағынан және натрий сульфаты ерітіндісінен күкіртсутек газын өткізіп, анализ жасағанда мынадай мәліметтер алынды.

Поляризацияланбаған түйіршікті қорғасын электроды арқылы күкіртсутек газын өткізген кезде бұл газдың 8,6%, түйіршікті мырыш электродын қолданғанда 6,2%, ал графит электродында 4,5% электродтармен әрекеттесетіндігі немесе сорбцияланатындығы анықталды.

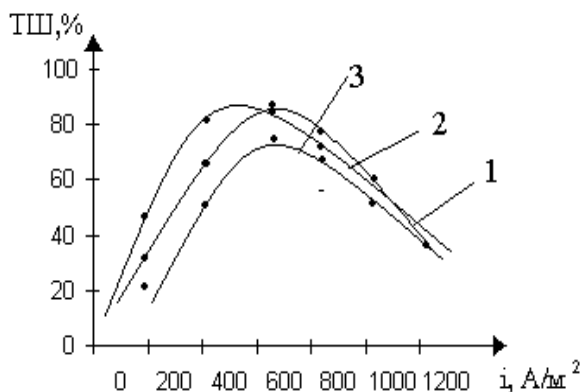
Электролиз кезінде анодты поляризациялағанда қорғасын түйіршікті электродының бетінде қызыл сары түсті тұнбаның түзілгені байқалады, оны сумен шайған кезде қоңыр түске айналады. Осыдан мынадай қорытынды жасауға болады: қорғасын анодында екі валентті қорғасын сульфаты түзіліп, әрі қарай қорғасын диоксидіне (PbO_2) өтеді:



Түйіршікті мырыш электродын қолданып, поляризацияғанда электродтың бетінде мынадай реакциялар жүруі мүмкін:



Натрий сульфаты ерітіндісінің әртүрлі концентрациясында күкіртсутектің тотығуының жылдамдығы артады. Бұл кезде түзілген - мырыш - иондары (3) реакция бойынша күкіртсутекпен әрекеттеседі.

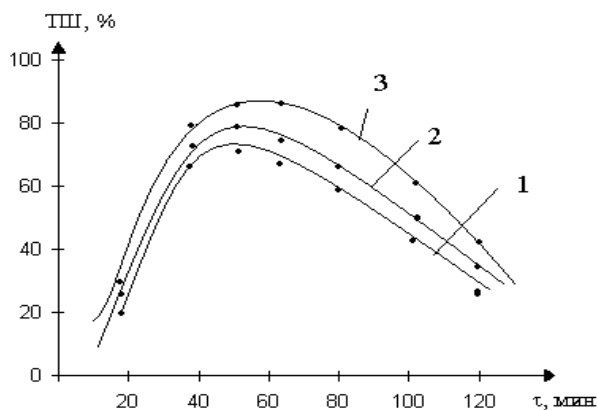


$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5\text{M}$, $V(\text{H}_2\text{S}) = 500\text{мл}$, $\tau = 60\text{ мин}$, $L = 5\text{см}$, $t = 25^\circ\text{C}$

Түйіршікті электродтар: 1- Pb, 2- Zn, 3 - C

Сурет 1- Натрий сульфаты ерітіндісіндегі әр түрлі түйіршікті электродтарда (1-3) күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымына ток бергіш электродтағы ток тығыздығының әсері

1- суретте көрсетілгендей 400 A/m^2 - 600 A/m^2 ток тығыздықтарында күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымы - қорғасын электродында $82,5\%$, мырышта - $78,0\%$, графитте - $76,2\%$ тең болады. Одан ары қарай ток тығыздығын 1200 A/m^2 өсіргенде, күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымы барлық электродтарда төмендейді. Біздің ойымызша, жоғары ток тығыздықтарында оттегі атомдарының молекула түзу процесі артып, электрод кеңістігінен тез шығып кетіп, тотығу реакциясына толық қатысып үлгермейді.



$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,5\text{M}$, $i = 400\text{ A/m}^2$, $V(\text{H}_2\text{S}) = 500\text{мл}$, $L = 5\text{см}$, $t = 25^\circ\text{C}$

Түйіршікті электродтар: 1- Pb, 2- Zn, 3 - C

Сурет 2 - Натрий сульфаты ерітіндісіндегі түйіршікті электродтарда күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері

Б.С.Багедский, И.В. Ворошилов және т.б. тұжырымдары [18-20] бойынша электролиттік процестер, стехиометриялық байланысы жоқ, бірақ электрод реакцияларының кинетикалық механизмін өзгертетін жүйе компоненті қатысында, кем дегенде бір электрохимиялық сатының

ауыспалы күйі арқылы іске асырылады. Бұл компонент катализатор – электрод материалы, еріткіш молекулалары немесе электролит иондары болуы мүмкін. Біздің жағдайымызда катализатор қызметін қорғасын, мырыш графит электродтары атқарады, деп жорамалдауға болады.

2- суретте көрсетілгендей электролиз уақытын ұзартқан сайын ток бойынша шығым қанығу аймағына дейін өседі де, электролиз уақытын 60 минуттан кейін қосымша процестер орын алып, күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымы төмендейді.

Электролиз уақытын ұзартқан сайын сульфат –иондарының түзілуінің шығымы бастапқыда күрт өсіп, сонан соң кемиді.

Электрохимия заңдылығы бойынша электролиз ұзақтығы артқан сайын анод кеңістігінде разрядталған иондардың концентрациялары азаяды да, ток бойынша шығым кемиді, ал электр тогы қосымша процеске жұмсала бастайды.

Сульфат иондарының түзілуінің ток бойынша түзілу шығымына әртүрлі параметрлердің әсерін зерттеу негізінде, өнімнің ең жоғары шығымы ток тығыздығы 400 A/m^2 және натрий сульфатының концентрациясы 36 г/л болған кезде байқалатыны анықталды.

Күкіртсутек газын түйіршікті - қорғасын, мырыш, графит электродтарында тотығу кезінде, әртүрлі параметрлердің әсерлері қарастырылып, осы процестің тиімді жағдайында күкіртсутек газының тотығуының ток бойынша шығымы қорғасын электродында $86,40\%$, мырыш электродында $82,00\%$, графит электродында $76,40\%$ болатындығы көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

[1] Сафин Р.Р., Исмагилов Ф.Р., Алиев Р.С., Плечев А.В., Вольцов А.А., Кабиров Р.М. Утилизация сероводорода в нефтегазовой промышленности // Экология и промышленность России.– 2000. – № 3. – С. 37-40.

[2] Сафин Р.Р., Гайнуллина З.А., Исмагилов Ф.Р., Плечев А.В. Усовершенствование процесса прямого окисления сероводородсодержащих газов в кипящем слое катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. – № 9. – С. 47-50.

[3] Исмагилов Ф. Р., Плечев А. В., Сафин Р. Р., Вольцов А. А., Исмагилова З. Ф. Получение водорода на нефтеперерабатывающих предприятиях // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – № 6. – С. 3-6.

[4] Гайнуллина А. З., Нугуманов Х. Г., Плечев А. В., Исмагилов Ф. Р., Сафин Р. Р. Автоматическое управление и защита рециркуляционной установки окисления сероводородсодержащих газов в псевдооживленном слое катализатора// Экология промышленного производства. 2000 -№4. – С.5

[5] Исмагилов Ф. Р., Гайнуллина З. А., Сафин Р. Р., Плечев А. В., Мухаметзянов И. З., Ибрагимов И. Г. Вариант окислительной утилизации сероводородсодержащих газов // Химия и технология топлив и масел. 2001. – № 2. – С. 10-12.

[6] Алтынбекова М.О., Аскарова Э.Д., Башов А.Б. Переработка сероводородсодержащих газов нефтеперерабатывающей отрасли //Научные журналы АГУ / «Геология, география и глобальная энергия»2010 г., № 2 (37) с.133-136.

[7] Аскарова Э.Д., Алтынбекова М.О., Башов А.Б. Основные свойства сернистого натрия как флотационного реагента // Научные журналы АГУ / «Геология, география и глобальная энергия»2010 г., № 2 (37) с.139-143.

[8] Алтынбекова М.О., Башова А.К., Башов А.Б. Күкірт қышқылы ерітіндісіндегі күкіртсутектің электрохимиялық касиеттері // Промышленность Казахстана. Алматы, 2004. № 2. -151-154 бет.

[9] Алтынбекова М.О., Башова А.К., Башов А.Б. Способ получения тиосульфата. Предпатент 9096РК опубл.15.06.2000 Бюл № 6.

[10] Башов А., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. Алматы. Гылым. 1997. - 160с.

[11] Нечипоренко Н.Н., Ворошилов И.П., Горбачев А.К., Ворошилов П.Х. Укрупненные и полужаводские исследования по электролизу сульфата натрия на пористых электродах // Журн. прикл. химии. 1972. - № 8. - С. 1748.

[12] Шмаков С.Н., Тарасевич М.Р., Дрибинский А.В., Рылов Е.А. Электрохимическое окисление сероводорода на углеродных катализаторах и дисперсном золоте // Электрохимия, 1986 N10 С.1368-1370.

[13] Башов А.Б., Лисова И.В., Башова А.К. Электрохимическое поведение меди в щелочных и сульфидно-щелочных растворах Физико- химическое исследования процессов переработки минерального сырья и промышленных продуктов. –Караганда, 1980.-с.3-16.

[14] М.О.Алтынбекова,Н.С.Дүйсембаева, Э.Д.Аскарова. Күкірт және күкірт қосылыстарының шығу көздері және залалсыздандыру.ҚР БҒМ ғылыми Республикалық «Ізденіс» журналы. Алматы, 2010, №2, 321-326 б

[15] Сафин Р. Р. Моделирование образования коллоидной серы при конденсации из газовой фазы // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 6. – С. 43 – 46

[16] Алтынбекова М.О.,Башов А.Б., Журинов М.Ж., Башова А.К. О возможности применения порошковых и кусковых электродов для очистки сточных вод. Тр. международной научно-практической конференции «Инновационная роль науки в подготовке современных технических кадров», Караганда, КарГТУ, 2008, вып. 2, - С.468.

[17] Башов А.Б., Асабаева З.К., Башова С.А., Ногербеков Б.Ю. Күкірттің натрий карбонаты ерітіндісінде катодты тотықсыздану. Труды VI Международного Березжановского съезда по химии и химической технологии, Караганда, 2008. С. 65.

[18] Башов А.Б., Битурсын С. Сульфат иондары бар ерітінділердегі стационарлы емес токпен поляризацияланған мырыш электродының касиеті. Поиск (Ізденіс), 2008, № 4, с.6

[19] Блашко Л.Ф., Баешов А., Букетов Е.А., Угорец М.З. Электрохимическое поведение сульфид-иона на серебряном электроде // Электрохимические процессы на твердых электродах. Караганда, 1979. С.28-36.

[20] Баешов. А.Б., Лисова И.В., Баешова А.К. Электрохимическое поведение серы (IV) в водных растворах. Алма-Ата, 1988 -16с.- Деп.вКазГос ИНТИ 18.01.88, N1934-Ка88.

REFERENCES

[1] Safin R.R., Ismagilov F.R., Aliev R.S., Plechev A.V., Vol'cov A.A., Kabirov R.M. *Jekologija i promyshlennost' Rossii*. **2000**, 3, 37-40. (in Russ.).

[2] Safin R.R., Gajnullina Z.A., Ismagilov F.R., Plechev A.V. *Neftepererabotka i neftehimija*. **2000**, 9, 47-50. (in Russ.).

[3] Ismagilov F. R., Plechev A. V., Safin R. R., Vol'cov A. A., Ismagilova Z. F. *Himija i tehnologija topliv i masel*. **2000**, 6, 3-6. (in Russ.).

[4] Gajnullina A. Z., Nugumanov H. G., Plechev A. V., Ismagilov F. R., Safin R. R. *Jekologija promyshlennogo proizvodstva*. **2000**, 4, 5(in Russ.).

[5] Ismagilov F.R., Gajnullina Z.A., Safin R.R., Plechev A.V., Muhametjanov I.Z., Ibragimov I.G. *Himija i tehnologija topliv i masel*. **2001**, 2, 10-12 (in Russ.).

[6] Altynbekova M.O., Askarova Je.D., Baeshov A.B. *Nauchnye zhurnaly AGU. Geologija, geografija i global'naja jenergija*. **2010**, 2, 37, 133-136 (in Russ.).

[7] Askarova Je.D., Altynbekova M.O., Baeshov A.B. *Nauchnye zhurnaly AGU. Geologija, geografija i global'naja jenergija*. **2010**, 2, 37, 139-143 (in Russ.).

[8] Altynbekova M.O., Baeshova A.K., Baeshov A.B. *Promyshlennost' Kazahstana*. Almaty, **2004**, 2, 151-154 (in Kaz.).

[9] Altynbekova M.O., Baeshova A.K., Baeshov A.B. Sposob poluchenija tiosulfata. Predpatent RK 9096, publ.15.06.2000, Bjul. 6 (in Russ.).

[10] Baeshov A., Zhdanov S.I., Tulebaev A.K. i dr. Electrochemistry of sulfur and its compounds. *Almaty, Gylym*. **1997**, 160 (in Russ.).

[11] Nechiporenko N.N., Voroshilov I.P., Gorbachev A.K., Voroshilov P.H. *Zhurn. prikl. himii*. **1972**, 8, 1748 (in Russ.).

[12] Shmakov S.N., Tarasevich M.R., Dribinskij A.V., Rylov E.A. *Jelektrohimija*. **1986**, 10, 1368-1370 (in Russ.).

[13] Baeshov A.B., Lisova I.V., Baeshova A.K. Fiziko- himicheskoe issledovanija processov pererabotki mineral'nogo syr'ja i promyshlennyh produktov. *Karaganda*, **1980**, 3-16 (in Russ.).

[14] M.O.Altynbekova, N.S.Duseмбаева, Je.D.Askarova. *KR BGM gylymi Respublikalyk Izdenis zhurnaly*. Almaty. **2010**, 2, 321-326 (in Kaz.).

[15] Safin R.R. *Himija i tehnologija topliv i masel*. **2009**, 6, 43 – 46 (in Russ.).

[16] Altynbekova M.O.,Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh., Baeshova A.K. Tr. mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, Innovacionnaja rol' nauki v podgotovke sovremennyh tehnicheskikh kadrov. *Karaganda, KarGTU*, **2008**, 2, 468 (in Russ.).

[17] Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova S.A., Nogerbekov B.Ju. Trudy VI Mezhdunarodnogo Beremzhanovskogo s'ezda po himii i himicheskoy tehnologii, *Karaganda*, **2008**, 56 (in Kaz.).

[18] Baeshov A.B., Bitursyn S. *Poisk. Izdenis*. **2008**, 4, 6 (in Kaz.).

[19] Blazhko L.F., Baeshov A., Bукетов Е.А., Угорец М.З. Jelektrohimicheskie processy na tverdyyh jelektroдах. *Karaganda*, **1979**, 28-36 (in Russ.).

[20] Baeshov A.B., Lisova I.V., Baeshova A.K. Dep.vKazGos INTI 18.01.88, N1934-Ка88. *Alma-Ata*, **1988**, 16 (in Russ.).

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА НА КУСКОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

М.О.Алтынбекова¹, А.Б.Баешов², С.А.Джумадуллаева¹, Б.С.Абжалов¹

¹Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан

²АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», г.Алматы, Казахстан

Ключевые слова: нефть, сероводород, электрод, технология, сульфид, сульфат.

Аннотация: Сероводород является побочным продуктом нефтеперерабатывающих и коксохимических производств. Поэтому очистка газов от сероводорода-важная проблема современной нефтехимии. Процесс окисления сероводорода изучались проведением электролиза в гальваностатических условиях на кусковых свинцовых, цинковых графитовых электродах. Показано, что в результате окисления сероводорода в нейтральной среде образуются сульфат-ионы.

Исследования проведенные в растворе сульфата натрия на различных кусковых электродах (Pb, Zn, C) показывают, что с повышением плотностей тока, на токоподводах, кривая выхода по току окисления сероводорода проходит через максимум. Показано, что с изменением концентрации раствора сульфата натрия скорость окисления сероводорода возрастает. При изучении влияния продолжительности электролиза, установлено, что с течением времени выход образования сульфат-ионов при небольшой продолжительности эксперимента растет, затем снижается. На основании проведенных исследований установлено, что максимальный выход окисления сероводорода наблюдается при плотностях тока 400 - 600 А/м² и продолжительности электролиза 50-60 минут.

Поступила 23.03.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 196 – 201

UDC 547.596+547.271

**CARBOXYLATION OF PHENOL AND ITS DERIVATIVES WITH
SODIUM METHYL CARBONATE UNDER MICROWAVE IRRADIATION**

N.R. Yessenzhanova, G.B. Burashev, N.Zh. Kudaibergenov, Kh.A. Suerbaev

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

khsuerbaev@mail.ru

Key words: phenol, methylphenols, haloidphenols, sodiummethylcarbonate, carboxylation.

Abstract. Products of phenols carboxylation – hydroxybenzoic acids and its derivatives, have wide using as semiproducts for obtaining pesticides, drugs, photostabizers, dyes and polymeric materials. The most widespread industrial process for manufacturing of hydroxybenzoic acids and its derivatives is the Kolbe-Shmitt carboxylation of alkali metal phenoxides with carbon dioxide. The serious drawbacks of this process is the need for primary preparation of dry alkali metal phenoxides, which is fraught with great technological difficulties: the removal of water by vacuum distillation and extreme hydroscopycity of dry alkali metal phenoxides. Chemical synthesis in conditions of microwave irradiation in the present time is dynamical developing method of organic synthesis. Using of microwave irradiation in chemical synthesis connect with its ability hasten many chemical reactions. Wide possibility of using MW-irradiation in chemistry provoke big interest of investigation and applied using microwave irradiation. In present work more precisely optimal conditions of phenol carboxylation with sodiummethylcarbonate in conditions of microwave irradiation has been determined. For determination of influence of nature and position of substitutes in phenyl ring on yields of target products the activity a number of methyl- and haloidsubstituted derivatives of phenol in carboxylation with sodiummethylcarbonate in conditions of microwave irradiation has been defined.

УДК 547.596+547.271

**КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТОМ В УСЛОВИЯХ
МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

Н.Р. Есенжанова, Г.Б. Бурашев, Н.Ж. Кудайбергенов, Х.А. Суербаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.

Ключевые слова: фенол, метилфенолы, галоидфенолы, натрийэтилкарбонат, карбоксилирование.

Аннотация. Продукты карбоксилирования фенолов – гидроксibenзойные кислоты и их производные, находят широкое применение для получения пестицидов, лекарственных препаратов, фотостабилизаторов, красителей и полимерных материалов. Широко распространенным способом синтеза гидроксibenзойных кислот и его производных является карбоксилирование фенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза фенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих фенолятов щелочных металлов. Химический синтез в условиях микроволнового облучения в настоящее время является динамично развивающимся методом органического синтеза. Применение микроволнового облучения (МВ-облучения) в химическом синтезе связано на его способности в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции. Широкое возможности, которые открывает применение МВ-

облучения в химии, вызывает большой интерес к изучению и прикладному использованию эффектов МВ-воздействия. В работе определены уточненные оптимальные условия карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения. С целью определения влияния природы и местоположения заместителей в фенильном кольце на выход целевых продуктов проведено сравнение активности в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения ряда метил- и галоидзамещенных производных фенола.

Введение. Использование диоксида углерода в качестве источника углерода в органическом синтезе является актуальной проблемой современной органической химии. О большом интересе к этой проблеме свидетельствуют возрастающие темпы роста научных публикации и выход ряда обзоров по данной тематике [1-6]. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также важное природоохранное значение, так как является одним из путей снижения антропогенных выбросов диоксида углерода – главного компонента парниковых газов, в атмосферу.

Одним из наиболее перспективных направлений использования диоксида углерода в органическом синтезе является синтез на его основе карбоновых кислот и их производных [1, 4]. Примерами промышленного применения диоксида углерода в данном направлении являются синтез карбамида взаимодействием диоксида углерода и аммиака и производство салициловой кислоты карбоксилированием фенолята натрия диоксидом углерода.

Молекула диоксида углерода является инертной и подавляющее большинство реакции с участием диоксида углерода протекает в определенных условиях (применение катализаторов, жесткие условия проведения процесса). В то же время многие простейшие производные диоксида углерода являются реакционноспособными соединениями. В частности, представляет интерес легкодоступные производные диоксида углерода – щелочные соли алкилугольных кислот [5].

О карбоксилировании гидроксиренов щелочными солями алкилугольных кислот сообщалось в работах [6, 7]. Следует отметить, что в вышеуказанных работах в качестве субстратов в реакции карбоксилирования с щелочными солями алкилугольных кислот изучены, главным образом, феноляты щелочных металлов, а реакция проводилась в среде растворителей. Ранее нами исследовано карбоксилирование фенолов и нафтолов натрий- и калийалкилкарбонатами [8, 9]. Показано, что последние могут быть успешно использованы для карбоксилирования непосредственно фенолов (нафтолов) без предварительного перевода их в феноляты (нафтоляты) и без применения растворителей, что соответствует принципам «зеленой химии» [10].

Продукты карбоксилирования фенолов – гидроксibenзойные кислоты и их производные, находят широкое практическое применение. Многие из них (салициловая кислота, п-гидроксibenзойная кислота и др.) обладают широким спектром биологической активности и применяются в производстве фармацевтических препаратов [11-13]. п-Гидроксibenзойная кислота и ее производные находят применение в качестве антиоксидантов и консервантов [14, 15], а также для производства полимерных материалов [16, 17]. Хлоргидроксibenзойные кислоты являются ценными полупродуктами для синтеза гербицидов, лекарственных препаратов и красителей [18, 19].

Химический синтез в условиях микроволнового облучения (сверхвысокочастотного облучения) в настоящее время является динамично развивающимся методом органического синтеза [20-22]. Применение микроволнового облучения (МВ-облучения) в химическом синтезе связано на его способности в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. Это свойство МВ-облучения соответствует принципам «зеленой химии» - научного направления в химии, к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду [10]. Широкие возможности, которые открывает применение МВ-облучения в химии, вызвали большой интерес к изучению и прикладному использованию эффектов МВ-воздействия.

Ранее мы сообщали о возможности применения МВ-облучения для карбоксилирования фенола и их производных [23]. В настоящей работе определены более уточненные оптимальные параметры проведения реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом, а также проведено сравнение активности в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения ряда метил- и галоидзамещенных производных фенола.

Экспериментальная часть

В качестве реагентов использовали сухой натрийэтилкарбонат, синтезированный взаимодействием диоксида углерода с этилатом натрия, о-, м-, п-крезолы, о-, м-, п-хлорфенолы, п-бромфенол, п-фторфенол фирмы SIGMA-ALDRICH и очищенные перегонкой фенол и 2,6-диметилфенол. Опыты проводились без применения растворителей на бытовой СВЧ-печи фирмы SAMSUNG (модель ME73AR, частота 2,45 ГГц). Индивидуальность синтезированных продуктов определяли по физико-химической константе (т. пл.), смешанной пробе (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистыми реактивными образцами салициловой, 4-метил-2-гидроксibenзойной, 5-метил-2-гидроксibenзойной, 4-хлор-2-гидроксibenзойной, 5-хлор-2-гидроксibenзойной, 5-бром-2-гидроксibenзойной, 5-фтор-2-гидроксibenзойной кислот и данными ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК – спектры сняты на однолучевом инфракрасном спектрометре «Nicolet 5700» корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области 400-4000 см⁻¹. ЯМР¹H-спектры сняты на приборе «Brucker DPX 400», рабочая частота 300 МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота. В стеклянную емкость помещают 1,93 г (0,015 моль) п-хлорфенола и 1,12 г (0,01 моль) натрийэтилкарбоната. Соотношение реагентов [п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат]=1,5:1. Реакционную смесь облучают сверхвысокочастотным облучением (частота 2,45 ГГц) мощностью 450 Вт в течение 9 мин. После этого прекращают облучение, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывают водой. Полученный водный раствор экстрагируют толуолом для отделения непрореагировавшего п-хлорфенола. Продукт реакции (5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота) выделяют подкислением водной фазы соляной кислотой. Получают 0,68 г (39,5%) 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты. $T_{пл.} = 172,5-173^{\circ}C$. Литературные данные: $T_{пл.} = 173^{\circ}C$ [24]. В ИК-спектре соединения имеется интенсивная полоса поглощения при 1670 см⁻¹ (карбонил карбоксильной группы) и широкая размытая полоса при 2300-3500 см⁻¹ (полоса поглощения гидроксильных групп, вовлеченных в сильные водородные связи).

Результаты и их обсуждение

В продолжение наших исследований реакции карбоксилирования гидроксиаренов щелочными солями алкилугольных кислот в условиях микроволнового облучения [23] в настоящей работе определены более уточненные оптимальные параметры проведения реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом, а также проведено сравнение активности в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения ряда метил- и галоидзамещенных производных фенола.

Изучено влияние различных условий проведения реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения (мощность МВ-излучения, продолжительность, мольное соотношение исходных реагентов) на выход целевого продукта (салициловой кислоты) (таблица 1). Наиболее оптимальной мощностью МВ-излучения является 450 Вт ($[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5]=1,5:1$; $\tau=9$ мин) (таблица 1, п.п. 1-3, 7). При увеличении мощности МВ-облучения от 180 до 450 Вт выход продукты увеличивается с 3,5% до 27,6%, а при дальнейшем повышении до 600 Вт понижается до 16,8%. Дальнейшие опыты проводились при мощности МВ-облучения 450 Вт. Оптимальной продолжительностью процесса является 9 мин (табл. 1, п.п. 4-8). Оптимальным значением мольного соотношения исходных реагентов является $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1,5:1$ (табл. 1, п.п. 7, 9-11). Таким образом, наиболее сильное влияние на ход протекания реакции оказывает мощность МВ-излучения и продолжительность процесса; более слабое влияние оказывает соотношение исходных реагентов. При найденных оптимальных условиях проведения реакции (мощность МВ-излучения 450 Вт, $\tau = 9$ мин, $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1,5:1$) выход салициловой кислоты составляет 27,6%.

Для определения влияния природы и местоположения заместителей в фенильном кольце на выход продуктов реакции карбоксилирования в условиях микроволнового облучения проведено сравнение активности в данной реакции различных метил- и галоидзамещенных производных фенола. В таблице 2 приведены выходы продуктов карбоксилирования фенола и его 9 метил- и галоидзамещенных производных натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения в оптимальных

условиях, найденных для карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом (мощность МВ-излучения 450 Вт, $\tau=9$ мин., $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1,5:1$).

Таблица 1 - Карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения

№	Соотношение исходных реагентов [C ₆ H ₅ OH]:[NaOC(O)OC ₂ H ₅]	Мощность МВ-облучения, Вт	Продолжитель- ность, мин	Выход салициловой кислоты, %
1	1,5 : 1	180	9	3,5
2	1,5 : 1	300	9	12,8
3	1,5 : 1	600	9	16,8
4	1,5 : 1	450	6	11,7
5	1,5 : 1	450	7	22,7
6	1,5 : 1	450	8	24,8
7	1,5 : 1	450	9	27,6
8	1,5 : 1	450	10	25,1
9	1,25 : 1	450	9	26,1
10	2,0 : 1	450	9	20,3
11	2,5 : 1	450	9	16,8

Таблица 2 - Сравнительная активность фенола и его производных в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения (мощность МВ-облучения: 450 Вт, $\tau = 9$ мин, [субстрат]:[натрийэтилкарбонат] = 1,5:1)

№	Субстрат	Продукты реакции	Выход, % (мас.)	№	Субстрат	Продукты реакции	Выход, % (мас.)
1	Фенол	Салициловая кислота	27,6	6	п-Хлорфенол	5-хлор-2-гидроксибензойная кислота	39,5
2	м-Крезол	4-Метил-2-гидроксибензойная кислота	38,3	7	о-Хлорфенол	—	—
3	п-Крезол	5-Метил-2-гидроксибензойная кислота	36,9	8	п-Бромфенол	5-бром-2-гидроксибензойная кислота	26,6
4	о-Крезол	—	—	9	п-Фторфенол	5-фтор-2-гидроксибензойная кислота	6,8
5	м-Хлорфенол	4-хлор-2-гидроксибензойная кислота	14,5	10	2,6-Диметилфенол	—	—

Как видно из данных таблицы 2, в соответствии с закономерностями электрофильного замещения ароматического кольца во всех случаях реакция идет селективно в о-положение с образованием соответствующих производных фенолкарбоновых кислот с выходами 6,8-39,5%. Установлено, что в случае о-крезола, о-хлорфенола и 2,6-диметилфенола реакция не идет из-за несогласованной ориентации заместителей в фенильном кольца.

Идентификация синтезированных соединений проведена по физико-химической константе ($T_{пл}$), по отсутствию депрессии температуры плавления смешанной пробы продуктов с их чистыми реактивными образцами и данными ИК-спектров.

Заключение. Определены оптимальные условия карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения. Проведено сравнение активности в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения ряда метил- и галоидзамещенных производных фенола. Показано, что в соответствии с закономерностями электрофильного замещения ароматического кольца во всех случаях реакция идет селективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием соответствующих производных фенолкарбоновых кислот с выходами 6,8-39,5%. В случае о-крезола, о-хлорфенола и 2,6-

диметилфенола реакция не идет из-за несогласованной ориентации заместителей в фенильном кольце.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Aresta M. Carbon Dioxide: Recovery and Utilization. - Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands. 2003. – 408 p.
- [2] Riduan S.N., Zhang Y.G. Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions // Dalton Transactions. – 2010. – №39 (14). – P. 3347-3357.
- [3] Holscher M., Gurtler C., Keim W., Muller T.E., Peters M., Leitner W. Carbon Dioxide as a Carbon Resource - Recent Trends and Perspectives // Zeitschrift für Naturforschung / section B-A journal of chemical sciences. 2012. №67 (10), – P. 961-975.
- [4] Liu A.H., Yu B., He L.N. Catalytic conversion of carbon dioxide to carboxylic acid derivatives // Greenhouse Gases-Science and Technology. – 2015. – №5(1). – P.17-33.
- [5] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Kanapieva F.M., Seitenova G.Zh. Carboxylation of organic compounds with metal alkyl carbonates (review) // Petrol. Chem. – 2009, – №49(4), – P.265-273.
- [6] Kito T., Hirao I. Carboxylation of phenol Derivatives. XX. Syntheses of Phenolpolycarboxylic Acids by the Carboxylation of Alkali Phenoxide in the Presence of Alkali Alkyl Carbonate // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1971. – Vol.44. – №11. – P.3123-3126.
- [7] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795,627 (c 07 c 65/02) (in Jap.).
- [8] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. Phenol Carboxylation with Alkali Metal Salts of Ethyl Carbonic Acid // Petroleum Chemistry. – 2005. – №45(1). – P.41-43.
- [9] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. Carboxylation of Naphthols with Sodium Ethyl Carbonate // Petrol. Chem. – 2005. – №45(5). – P.335-337.
- [10] Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. – Oxford University Press, New York. 1998. P. 30.
- [11] Brel A.K., Lisina S.V., Budaeva Yu.N. Derivatives of hydroxybenzoic acids and their salts: Synthesis and pharmacological activity // Russ. J. Gen. Chem. – 2015, – №85(2), – C.387-391.
- [12] Cashman A.L., Warshaw E.M. Parabens: A review of epidemiology, structure, allergenicity, and hormonal properties // Dermatitis. – 2005, – №16(2), – C. 57-66.
- [13] Kosova M., Hradkova I., Matlova V., Kadlec D., Smidrkal J., Filip V. Antimicrobial effect of 4-hydroxybenzoic acid ester with glycerol // Journal of clinical pharmacy and therapeutics. – 2015, – №40(4), – P.436-440.
- [14] Farhoosh R., Johnny S., Asnaashari M., Molaahmadibahraseman N., Sharif A. Structure-antioxidant activity relationships of o-hydroxyl, o-methoxy, and alkyl ester derivatives of p-hydroxybenzoic acid // Food Chemistry. – 2016, – №194, – P.128-134.
- [15] Koroleva O., Torkova A., Nikolaev I., Khrameeva E., Fedorova T., Tsentalovich M., Amarowicz R. Evaluation of the Antiradical Properties of Phenolic Acids // Int. J. Mol. Sci. – 2014, – №15(9), – P.16351-16380.
- [16] Yulchibaev B.A., Perfilov A.N., Strelets B.K., Kulichikhin V.G. Composition heterogeneity of liquid-crystal alkyleneareomatic p-hydroxybenzoic acid-based copolyester // Vysokomol. Soed. Ser. A & Ser. B. – 1995, – №37(1), – P.166-171.
- [17] Dong D., Jiang Sh., Ni Yu., Jiang B. Syntheses and properties of thermotropic copolyesters of p-hydroxybenzoic acid // Eur. Polym. J. – 2001, – №37, – P.611-617.
- [18] Шакиров Л.Г. Смолянец Е.Ф., Биккулов А.З., Лапука Л.Ф. Синтез 3-хлор-2-гидроксибензойной кислоты карбоксилированием ортохлорфенола // Ж. прикл. химии. – 1984. - №4. – С. 898-901.
- [19] Chandrasekhar K.B., Narisetty R. Synthesis, characterization and antibacterial evaluation of some novel hydrazone derivatives of 3-chloro-4-hydroxy-benzoic acid // Indian Journal of Chemistry Section B-organic Chemistry including Medicinal Chemistry. – 2015, – 54(7), – P.902-907.
- [20] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Microwave assisted organic synthesis – a review // Tetrahedron. – 2001. – №4(1). – P. 645-661.
- [21] Nuchter M., Ordruchka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // Green Chem. – 2004. – №6. – P. 128-141.
- [22] Бердоносков С. С., Бердонослова Д.Г., Знаменская И. В. Микроволновое излучение в химической практике // Хим. технология. – 2000. – №3. – С. 2–8.
- [23] Набиев А.М., Джанзакова Б., Жумагазы С.А., Кудайбергенов Н.Ж., Суербаев Х.А. Карбоксилирование фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения // Известия НАН РК. – 2015. – №4. – С.24-30.
- [24] Свойства органических соединений. Справочник. Под ред. Потехина А.А. – Л.: Химия, 1984. - 520 с.

REFERENCES

- [1] Aresta M. Carbon Dioxide: Recovery and Utilization; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2003, 408p. (in Eng.).
- [2] Riduan S.N., Zhang Y.G. Dalton Transactions. 2010, 39 (14), 3347-3357 (in Eng.).
- [3] Holscher M., Gurtler C., Keim W., Muller T.E., Peters M., Leitner W. Zeitschrift für Naturforschung / section B-A journal of chemical sciences. 2012, 67 (10), 961-975. (in Eng.).
- [4] Liu A.H., Yu B., He L.N. Greenhouse Gases-Science and Technology. 2015. 5(1). 17-33.
- [5] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Kanapieva F.M., Seitenova G.Zh. Petrol. Chem. 2009, 49(4), 265-273. (in Eng.).
- [6] Kito T., Hirao I. Bull. Chem. Soc. Jap. 1971, 44 (11), 3123-3126.

- [7] Sumio U., Nagaaki T., Toshiaki H. Jap. Kokai 7795,627. (1987) *CA* **1987**, 88, 374383s.
- [8] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Petrol. Chem.* **2005**, 45(1), 41-43. (in Eng.).
- [9] Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Petrol. Chem.* **2005**, 45(5), 335-337. (in Eng.).
- [10] Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press, New York*, **1998**, P. 30. (in Eng.).
- [11] Brel A.K., Lisina S.V., Budaeva Yu.N. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, 85(2), 387-391. (in Eng.).
- [12] Cashman A.L., Warshaw E.M. *Dermatitis.* **2005**, 16(2), 57-66. (in Eng.).
- [13] Kosova M., Hradkova I., Matlova V., Kadlec D. Smidrkal J., Filip V. *Journal of clinical pharmacy and therapeutics.* **2015**, 40(4), 436-440. (in Eng.).
- [14] Farhoosh R., Johnny S., Asnaashari M., Molaahmadibahraseman N., Sharif A. *Food Chemistry.* **2016**, 194, 128-134. (in Eng.).
- [15] Koroleva O., Torkova A., Nikolaev I., Khrameeva E., Fedorova T., Tsentalovich M., Amarowicz R. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, 15(9), 16351-16380. (in Eng.).
- [16] Yulchibaev B.A., Perfilov A.N., Strelets B.K., Kulichikhin V.G. *Vysokomol. Soed. Ser. A & Ser. B.* **1995**, 37(1), 166-171. (in Eng.).
- [17] Dong D., Jiang Sh., Ni Yu., Jiang B. *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 611-617.
- [18] Shakirov L.G. Smoljanets E.F., Bikkulov A.Z., Lapuka L.F. *Zh. prikl. khimii.* **1984**, 4.898-901 (in Russ.).
- [19] Chandrasekhar K.B., Narisetty R. *Indian Journal of Chemistry Section B-organic Chemistry including Medicinal Chemistry.* **2015**, 54(7), 902-907. (in Eng.).
- [20] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. *Tetrahedron.* **2001**, 4(1), 645-661. (in Eng.).
- [21] Nuchter M., Ordbruchka B., Bonrath W., Gum A. *Green Chem.* **2004**, 6, 128-141. (in Eng.).
- [22] Berdonosov S.S., Berdonosova D.G., Znamenskaya I.V. *Chem. technology.* - **2000**. - №3. - P. 2-8. (in Russ.).
- [23] Nabiyev A.M., Dzhanzakova B., Zhumagazy S.A., Kudaibergenov N.Zh., Suerbaev Kh.A. *Bulletin of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.* **2015**, 4, 24-30 (in Russ.).
- [24] Ed by Potehina A.A. Properties of organic compounds. Directory. L.: *Himija*, **1984**, 520 p.

МИКРОТОЛҚЫНДЫ СӘУЛЕЛЕНДІРУ ЖАҒДАЙЫНДА ФЕНОЛ ЖӘНЕ ОНЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫН НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТПЕН КАРБОКСИЛДЕУ

Н.Р. Есенжанова, Г.Б. Бурашев, Н.Ж. Қудайбергенов, Х.А. Суербаев

Тірек сөздер: фенол, метилфенолдар, галоидфенолдар, натрийэтилкарбонат, карбоксилдеу

Аннотация. Фенолдарды карбоксилдеу өнімдері – гидроксibenзой қышқылдары және олардың туындылары пестицидтер, дәрілік препараттар, фотостабилизаторлар, бояғыштар және полмимерлі материалдар өндірісінде кең қолданысқа ие. Гидроксibenзой қышқылдарын және олардың туындыларын алудың негізгі өндірістік әдісі сілтілік металдардың феноляттарын көміртек диоксидінің қысымында карбоксилдеу (Кольбе-Шмидт реакциясы) болып табылады. Бұл әдіс айтарлықтай кемшіліктерге ие: ең бастысы технологиялық жағынан қиын (суды вакуумда айдау) сілтілік металдардың феноляттарын алдын ала синтездеп алу қажеттілігі және құрғақ сілтілік металдардың феноляттарының жоғары гигроскопиялылығы. Микротолқынды сәулелендіру жағдайындағы химиялық синтез қазіргі уақытта органикалық синтездің қарқынды дамып келе жатқан әдістерінің бірі. Микротолқынды сәулелендіруді химиялық синтезде қолдану оның сұйық және қатты үлгілерді көлемдік қыздырып, химиялық реакцияны ондаған және жүздеген есе тез жүргізу қабілетіне байланысты. МТ-сәулелендіруді химияда қолдандық кең мүмкіндіктері МТ-әсерін қолданбалы тұрғыда пайдалануға үлкен қызығушылық тудырды. Жұмыста МТ-сәулелендіру жағдайында фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясын жүргізудің түзетілген оптималды жағдайлары анықталған. Фенил сақинасындағы орынбасарлардың табиғаты мен орналасуы жағдайларының мақсатты өнімдер шығымына әсерін анықтау үшін фенолдың метил- және галиод туындыларының микротолқынды сәулелендіру жағдайында натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясындағы салыстырмалы активтілігі анықталған.

Поступила 23.03.2016 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 202 – 208

UDC 541.1.38

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NICKEL AT THE ANODE PULSE CURRENT POLARIZATION IN SODIUM SULFATE SOLUTION

A.B. Bayeshov¹, A.S. Kadirbayeva¹, A.K. Bayeshova²

¹ «Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky», Almaty, Kazakhstan

² Kazakh national university named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan
bayeshov@mail.ru, altinay_aidyn2789@mail.ru, azhar_b@bk.ru

Keywords: anodic pulse current, sodium sulfate, electrolysis, nickel, polarization.

Abstract. The electrochemical behavior of nickel at the anode polarization pulse current with a frequency of 50 Hz in aqueous solutions of sodium sulphate by electrolysis using a "nickel-nickel" electrode pairs arranged in parallel are connected between the two cell. The effect of current density on the electrodes and the concentration of sodium sulfate in the process of electrochemical dissolution of nickel. When the current density at the nickel electrode in the range 50-300 A/m² current output value nickel dissolution passes through a maximum in both electrolysis. The range of current density of 50-150 A/m² each current output electrolytic nickel dissolution increases to 43.2%-47.5%, and with increasing current density up to 300 A/m² had current is reduced to 17.2-28.5%. A significant influence of the concentration of sodium sulphate on the current efficiency of nickel dissolution. When the electrolyte concentration of 50 g/l, the current efficiency of the nickel electrode dissolution reaches a maximum value of values in each electrolytic cell is 46.5 and 48.5%, and the total value is 95%. It is shown that with increasing concentrations of sodium sulphate and 250 g/l current output dissolving nickel electrode decreases to 12.5-14.3%.

УДК 541.1.38

АНОДТЫ ИМПУЛЬСТІК ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН НИКЕЛЬДІҢ НАТРИЙ СУЛЬФАТЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТИ

А.Б. Башов¹, А.С. Кадирбаева¹, А.Қ. Башова²

¹ «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

² Әл-Фараби атындағы Қазақ-Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: анодты импульстік ток, натрий сульфаты, электролиз, никель, поляризация.

Аңдатпа. Жұмыста «никель-никель» электродтар жұптары бір-бірімен параллель түрде жалғанған екі электролизерге орналастырылып, натрий сульфатының сулы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никельдің электрохимиялық қасиеттері зерттелінді. Никельдің электрохимиялық еруіне – электродтардағы ток тығыздығының және натрий сульфаты концентрациясының әсерлері қарастырылды. Никель электродындағы ток тығыздығын 50-300 А/м² аралығында өзгерткенде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымының екі электролизерде де максимум арқылы өтетіндігі көрсетілді. Ток тығыздығы 50-150 А/м² аралығында электролизердің әр қайсысында никельдің еруінің ток бойынша шығымы 43,2%-47,5%-ға дейін артып, 300 А/м²-қа жоғарылату барысында 17,2-28,5%-ға дейін төмендеуі байқалады. Никель электродының еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының мардымды әсер ететіндігі анықталды. Электролит концентрациясы 50 г/л кезінде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы максималды мәнді көрсетеді, олардың мәндері әрбір

электролизерде- 46,5%-48,5%-ды құрайды, ал жалпы мәні 95,0%. Ал, натрий сульфатының концентрациясын 250 г/л-ге дейін жоғарылатқанда, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы әрбір электролизерде - 12,5-14,3%-ға дейін төмендейтіндігі көрсетілді.

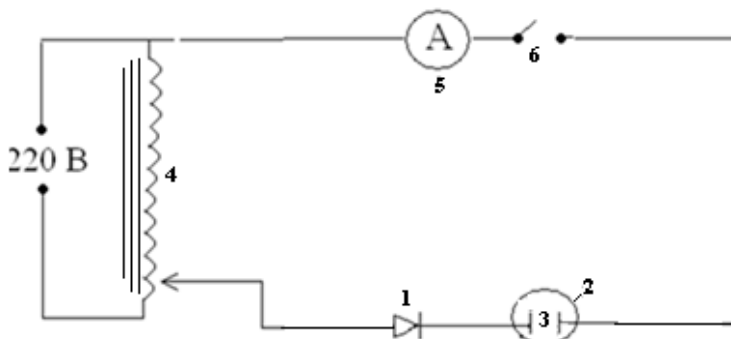
Никель - металдардың ішінде ең активті катализаторлардың бірі болып табылады. Оның катализаторлық белсенділігі, металл ұнтағының дисперстілігіне, тазалығына және оны алу әдістеріне байланысты. Химиктердің жүздеген жылдар бойы жүйелі зерттеулерінің нәтижесінде никель – каталитикалық химияның бірден-бір бөлігіне айналған металдардың бірі. Катализатор дайындау үшін әлемдегі өндірілетін никельдің 10% қолданылса, 80% әртүрлі құймалар жасауға пайдаланылады. Соңғы жылдары никель катализатор ретінде, электрохимиялық процестер саласына да енгізілді. Ол судың электролизі кезінде және басқа да бірқатар электрохимиялық процестерді іске асыру жүруі кезінде қолданылады [1-5]. Сондай-ақ, никель химиялық аппаратуралар мен сілтілі аккумуляторлар жасауда, кеме құрылысында, электротехникада кеңінен қолданылып келеді [6].

Никельдің стационарлы және стационарлы емес ток қатысындағы электрохимиялық еруі бірқатар ғылыми зерттеулерде қарастырылған [7-13]. Ал, кейінгі кезде анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері туралы мәліметтер қызығушылық тудырып отыр. Айнымалы ток қатысында жүретін электродтық процестерді зерттеу, стационарлы емес токтардың нақты бір түрін қолдану арқылы кейбір электрохимиялық реакцияларды жоғары жылдамдықпен қамтамасыз ете отырып, қажетті пайдалы өнімдерді алуға болатындығы біздің бұрынғы зерттеу жұмыстарымызда көрсетілген [14-19].

Осыған орай, ұсынылып отырған бұл жұмыстың мақсаты - анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық еру ерекшеліктерін зерттеу.

Алғашқы тәжірибелер бұрынғы зерттеулерімізде [20] жұмыста қолданылған өзіміз ұсынған жаңа электрохимиялық тәсілдің принципалды схемасы бойынша жүргізілді. Бұл әдіс бойынша мысты өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы, оның бейорганикалық қосылыстарының анодты және катодты жартылай периодтарында түзіліп, екі еседен артық ток бойынша шығыммен синтездеуге мүмкіндік беретіндігі көрсетілген.

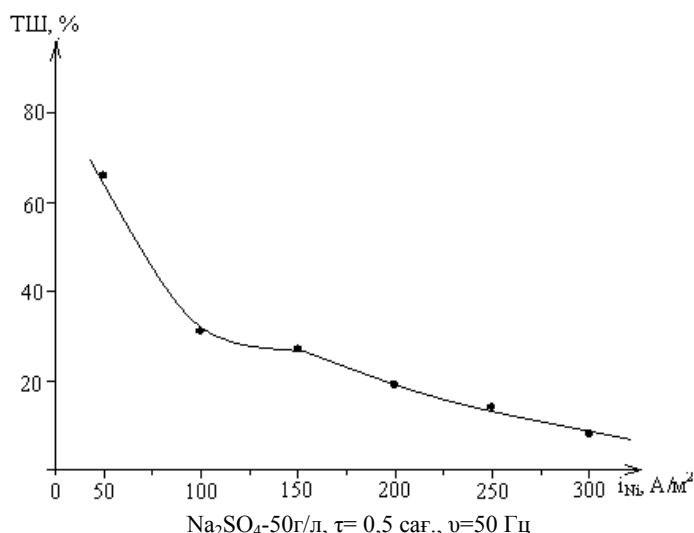
Анодты импульстік токпен поляризацияланған «никель-никель» бір жұп электродтарының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері зерттелінді. Натрий сульфаты ерітіндісі бар электролизерге «никель-никель» электродтар жұбы орналастырылып, анодты импульстік токпен поляризацияланды. Жиілігі 50 Гц импульсті ток алу электрохимиялық тізбекке диод жалғау арқылы іске асырылды. Электролиз уақыты - 0,5 сағ., натрий сульфатының концентрациясы - 50 г/л, электролит температурасы - 20°C. Электродтар кеңістігі бөлінбеген. Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарын электрохимиялық ерітуге арналған қондырғының принципалды схемасын 1-суреттен көруге болады.



1-диод (КД 213А), 2 – электролизер, 3 – никель электродтары,
4- зертханалық трансформатор ЛАТР, 5 – амперметр, 6 – кілт

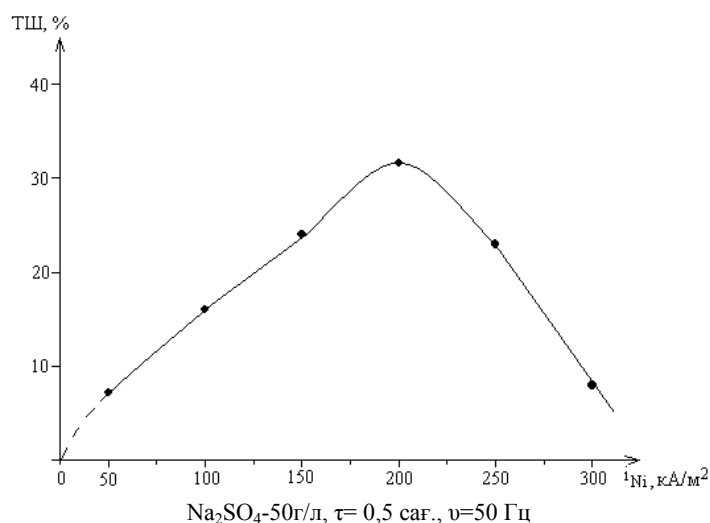
1 сурет - Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарын электрохимиялық ерітуге арналған қондырғының принципалды схемасы

Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының еруінің ток бойынша шығымына никель электродындағы ток тығыздығының әсері 50-300 А/м² аралығында зерттелінді (2-сурет). Ток тығыздығы 50 А/м² кезінде ток бойынша шығымның максималды мәні 66,6 %-ды көрсетеді. Ток тығыздығының артуымен никельдің еруінің ток бойынша шығымы біртіндеп төмендей бастайды. 300 А/м² ток тығыздығында ток бойынша шығым 10%-ды құрайды.



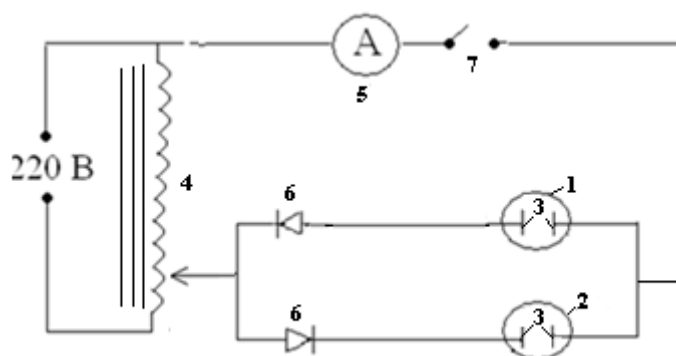
2 сурет - Никель электродтарын анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері

Стационарлы тұрақты ток пен анодты импульстік токтың никельдің электрохимиялық еруіне әсерін салыстыру мақсатында, кейінгі зерттеу жұмыстары никель электродтарын тұрақты анодты токпен поляризациялау арқылы жүзеге асырылды. Стационарлы токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері зерттелінді (3-сурет). Ток тығыздығының артуымен никель электродының еруінің ток бойынша шығымының мәні максимум арқылы өтетіндігі анықталды. 50-200 А/м² ток тығыздықтары аралығында никельдің еруінің ток бойынша шығымының максимум мәні небәрі 31,0%-ды құрайды. Бұл көрсеткіш никельдің анодты импульстік токпен поляризациясы кезіндегі ток бойынша шығымның максимум мәнімен салыстырғанда екі есеге төмен. Ток тығыздығын 200-300 А/м² интервалында жоғарылату кезінде ток бойынша шығымның мәні 8%-ға дейін төмендейтіндігі анықталды.



3 сурет – Стационарлы анодты токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері

Профессор Ә.Баешов ұсынған арнайы қондырғыда анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық еруі зерттелінді (4-сурет). Қондырғыда электрохимиялық тізбекке «никель-никель» екі жұп электродтары (1,2) (аудандары $11,25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$) екі электролизерге (3,4) орнатылды және олар бір-бірімен параллель жалғанды. Электролизерлер натрий сульфатының ерітіндісімен толтырылды. Өндірістік айналымы токты анодты импульстік ток түріне айналдыратын екі диод (КД 213 А) (8) тізбекте бір-біріне қарама-қарсы бағытта жалғанады [20]. Әрбір никель электродының еруінің ток бойынша шығымы айналымы токтың анод жартылай периодына есептелінді.



1,2 – бірінші және екінші электролизер, 3 - никель электродтары,
4- зертханалық трансформатор ЛАТР, 5– амперметр, 6- диодтар (КД 213А), 7 – кілт

Сурет 4 – Никельдің электрохимиялық қасиетін анодты импульстік токпен поляризациялау арқылы зерттеуге арналған қондырғының принципиальды схемасы

Жиілігі 50 Гц айналымы токпен поляризацияланған кезде тізбекке жалғанған диодтардың әсерінен бір жартылай периодта бірінші электролизердағы никель электродының бірінен анодты импульстік ток өтсе, екінші жартылай периодта екінші электролизердағы никель электродының біреуі анодты импульстік ток поляризациясына ие болады. Нәтижесінде айналымы токтың екі жарты периодында кезек-кезегімен екі электролизерде де металдың еруі іске асып жатады.

Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері $50\text{-}300 \text{ А/м}^2$ аралығында қарастырылды (5-сурет). Электродтардағы ток тығыздығын арттыру кезінде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымының максимум арқылы өтетіндігі байқалды. Ток тығыздығы $50\text{-}150 \text{ А/м}^2$ кезінде бірінші электролизердегі никельдің еруінің ток бойынша шығымы - 43,2%-ға дейін артады, ал екінші электролизердегі никельдің еруінің ток бойынша шығымы - 47,5% ды құрайды. Ток тығыздығын $150\text{-}300 \text{ А/м}^2$ -қа аралығында жоғарылату барысында, никель электродының еруінің ток бойынша шығымдары 17,2-28,5%-ды құрады. Бұл құбылысты жоғары ток тығыздықтарында никель электродының NiO пленкасымен пассивациялана басталуымен түсіндіруге болады.

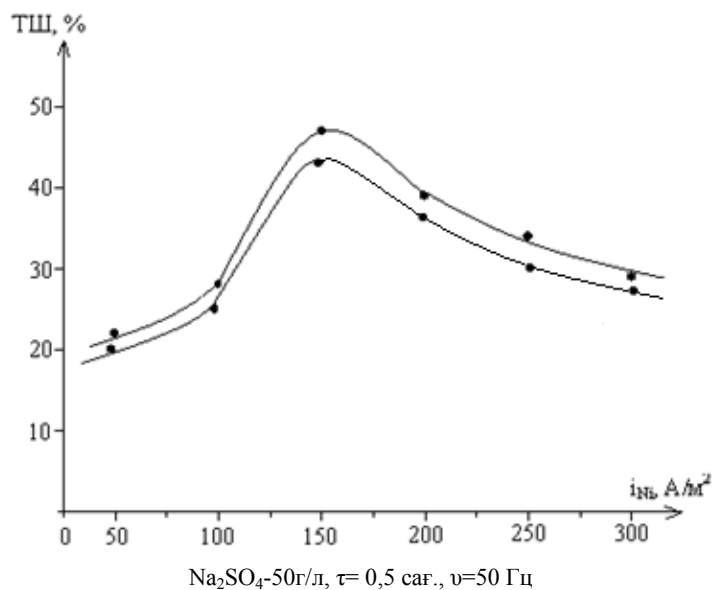
Анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электроды тотығып никель иондары түзіледі:



Түзілген металл иондары ерітіндідегі гидроксид иондарымен әрекеттесіп никель гидроксиді түзіледі:



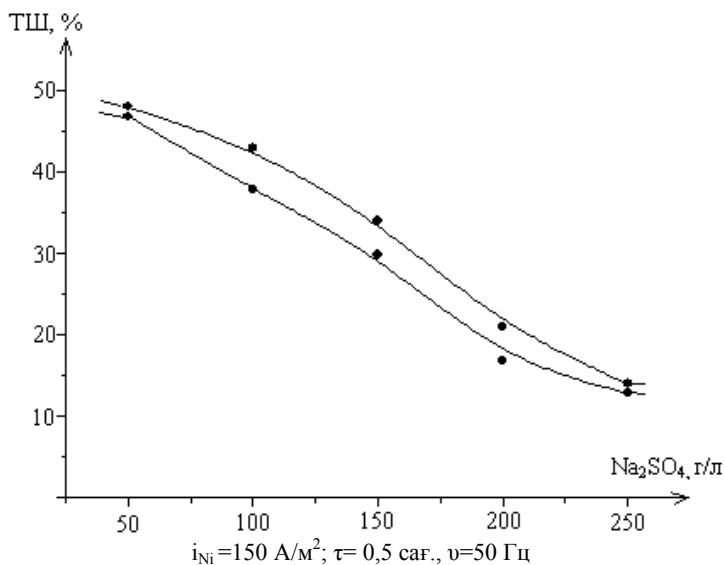
Бұл тұнба электролиз кезінде электролиз түбіне жинақталып отырады.



5-сурет - Бір-бірімен параллель жалғанған никель электродтарының анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына электродтағы ток тығыздығының әсері

Никель электродтарын анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродының еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының әсері 50-250 г/л интервалында зерттелінді (6-сурет). Электродит концентрациясын арттырған сайын никель электродының еруінің ток бойынша шығымы кемитіндігі анықталды. Натрий сульфатының концентрациясы 50 г/л кезінде, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы максималды мәнді көрсетеді, ток бойынша шығым – 46,5%-48,5%-ды құрайды, ал жалпы мәні 95,0%. Ал, натрий сульфатының концентрациясын 250 г/л-ге дейін жоғарылатқанда, никель электродының еруінің ток бойынша шығымы - 12,5-14,3%-ға дейін төмендейтіндігі байқалды.

Екі электролизердегі никель электродының еруінің ток бойынша шығымдарының мәндерінің арасындағы аздаған айырмашылықты электродтарды электролизерге орнату кезінде электрод аумағының немесе олардың арасындағы ара қашықтықтың әртүрлі болуына байланысты деп түсіндіруге болады.



6-сурет – Бір-бірімен параллель жалғанған никель электродтарының анодты импульстік токпен поляризациялау кезіндегі никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымына натрий сульфатының концентрациясының әсері

Сонымен, анодты импульстік токпен поляризацияланған никель электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті алғаш рет зерттелінді. Зерттеу нәтижелері бойынша, электролиздің тиімді жағдайлары қалыптастырылды: электродтардағы ток тығыздығы 50 A/m^2 , натрий сульфаты ерітіндісінің концентрациясы 50 г/л , электролиз ұзақтығы $0,5$ сағат. Электролиздің тиімді жағдайларында никельдің еруінің ток бойынша шығымы бір диод қолданғанда - $66,6\%$ -ды құраса, ал екі диоды бар біз ұсынған тәсіл бойынша - 95% -ды құрайды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. – М.: Химия, 1989. -243с.
- [2] Абрикосов А.А. Основы теории металлов. Учеб. руководство. – М.: Наука, 1987. – 520 с.
- [3] Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / под ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия, 2000. - 480 с.
- [4] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., Изд-во Центр Академия, 2001. – 743 с.
- [5] Хаускрофт Р., Констебл Э. Современный курс общей химии: в 2 т. - М.: Мир, 2002. -1067с.
- [6] Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник / - М.: Высшая школа, 2003. -527с.
- [7] Бекенова Г.С., Баешов А.Б. Никель электродын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // «Электрохимия және катализ саласындағы инновациялық нанотехнологиялар» Халықаралық ғылыми конференциясының тезистері. – Алматы, 2006. – 54 б.
- [8] Баешов А., Бекенова Г.С. Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы калий хлориді ерітіндісіндегі никель электродының электрохимиялық қасиетін зерттеу // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2016, №1. - Б. 32-37.
- [9] Bayeshov A, Bekenova G. Research of nikels electrochemical property in sulfuric Acid solution by using potentiodynamic curve // Ozietai journal of Chemistry, 2015, vol 31, №1. – P. 141-147.
- [10] Баешов А, Бекенова Г. Никель қалдықтарын қышқылды ортада айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015, №1. - Б. 68-72.
- [11] Баешов А., Бекенова Г. Айнымалы токпен поляризацияланған никель электродының тұз қышқылы ерітіндісіндегі қасиеті // ҚР ҰҒА Хабаршысы, 2015, №1. – Б. 42-46.
- [12] Баешов А., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ., Абилова М.У. Айнымалы токпен поляризацияланған никельдің күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2016. №2. - 77-81 б.
- [13] Бекенова Г.С., Баешов А.Б., Қоңырбаев А.Е. Никель электродын калий хлориді ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеттері // Промышленность Казахстана. – 2004. - №3(24). - 34-35 б.
- [14] Баешов А.Б. Электрохимический синтез неорганических соединений. ҚР ҰҒА Баяндамалары. За 2011 год. Астана – Алматы, 2011, том 8 -С.5-64.
- [15] Баешов А.Б. Электрохимиялық реакциялар және олардың өндірістік проблемаларды шешу мүмкіншіліктері // Тр. V межд. Научно-практ. Конф. «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии» Алматы. КБТУ. 2013 год. Том 1. -Б.4-10.
- [16] Баешов А. Применение новых электрохимических методов в решении проблем металлургии. Химия и экология // Труды Международной школы-семинара «Проблемы электрохимии XXI век», Алматы, 2007. -С.34-38.
- [17] A. B. Baeshov, A.S. Kadirbayeva, M. J. Jurinov. Dissolution of a 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.
- [18] Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродының бейтарап және қышқылды орталардағы электрохимиялық қасиеттері // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015. - №3. – 99-104 б.
- [19] A.B. Baeshov., Kadirbayeva A.S. Laws of dissolution of copper electrodes polarized by the alternating current in solution of potassium iodide // International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Turkey, Antalya, 2014. – P. 470.
- [20] Баешов А., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Натрий хлориді ерітіндісінде мыс электродының айнымалы токтың екі жартылай периодында мыс (I) оксидін түзе еру заңдылықтары // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015, №5. – 96-100 б.

REFERENCES

- [1] Turyan Y.I. Okislitelno-vosstanovitelnie reakcii i potenciali v analiticheskoi himyii. –M.: Himiya, **1989**. -243 p. (in Russ.).
- [2] Abrikosov A.A. Osnovi teorii metallov. – М.: Nauka, **1987**. – 520 p. (in Russ.).
- [3] Lidin R.A., Molochko B.A., Andreeva L.L. Himicheskie svoistva neorganicheskikh veshestv. – М.: Himiya, **2000**. – 480 p. (in Russ.).
- [4] Ahmetov N.S. Obshaya i neorganicheskaya himiya: ucheb. dlya vuzov. – 4-oe izd., ispr. –M.: Vish. shk., Iz-vo Centre Akademii. **2001**. – 743 p. (in Russ.).
- [5] Hauskroft R., Konstebl E. Sovremennii kurs obshey himii. –M.:Mir, **2002**. -1067 p. (in Russ.).
- [6] Ugay Y.A. Obshaya i neorganicheskaya himiya: ucheb. –M.: Vish. shk., **2003**. – 527 p. (in Russ.).
- [7] Bekenova G.S., Bayeshov A. *Konferentsiya tezisi*, **2006**. - 54 p. (in Kazakh).
- [8] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Izvestiya NAS RK*, **2016**. - №1. – 32-37 p. (in Kazakh).

- [9] Bayeshov A., Bekenova G. *Ozietai journal of Chemistry*, **2015**, vol 31, №1. – P. 141-147.
- [10] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №1. – 68-72 p. (in Kazakh).
- [11] Bayeshov A., Bekenova G.S. *Vestnik NAS RK*, **2015**. - №1. – 42-46 p. (in Kazakh).
- [12] Bayeshov A., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K., Abilova M.U. *Dokladi NAS RK*, **2016**. - №2. – 77-81 p. (in Kazakh).
- [13] Bekenova G.S., Bayeshov A., Konurbayev A.E. *Promishlennost Kazakhstana*, **2004**. - №3(24). - 34-35 p. (in Kazakh).
- [14] Bayeshov A. *Dokladi NAS RK*, **2011**. - №8. – 5-64 p. (in Russ).
- [15] Bayeshov A. *Konferentsiya tezisi KBTU*, **2013**. Т.1. –P. 4-10. (in Russ).
- [16] Bayeshov A. *Trudi megdunar. seminar, 2007*. –P.34-38. (in Russ).
- [17] Baeshov A., Kadirbayeva A.S., Jurinov M. Zh. *Int. J. Chem. Sci.*: 12(3), **2014**. – P. 1009-1014. (in Eng).
- [18] Baeshov A., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №3. – 99-104 p. (in Kazakh).
- [19] Baeshov A.B., Kadirbayeva A.S. *International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering*, Turkey, Antalya, **2014**. – P. 470. (in Eng).
- [20] Baeshov A., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K. *Dokladi NAS RK*, **2015**. - №5. – 96-100 p. (in Kazakh).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ В РАСТВОРЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

А.Б.Баешов¹, А.С. Кадирбаева¹, А.К. Башова²

Ключевые слова: анодный импульсный ток, сульфат натрия, электролиз, никель, поляризация

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение никеля при поляризации анодным импульсным током с частотой 50 Гц в водных растворах сульфата натрия методом электролиза с использованием пар электродов «никель-никель», расположенных в параллельно соединенные между собой два электролизера. Изучено влияние плотности тока на электродах и концентрации сульфата натрия на процесс электрохимического растворения никеля. При изменении плотности тока на никелевом электроде в интервале 50-300 А/м² величина выхода по току растворения никеля проходит через максимум в обоих электролизерах. В интервале плотностей тока 50-150 А/м² в каждом из электролизеров выход по току растворения никеля возрастает до 43,2% и 47,5%, а при повышении плотности тока до 300 А/м² выход по току снижается до 17,2 и 28,5%. Установлено значительное влияние концентрации сульфата натрия на выход по току растворения никеля. При концентрации электролита, равной 50 г/л, выход по току растворения никелевого электрода достигает максимальной величины, их значения в каждом электролизере составляет 46,5 и 48,5%, а суммарное значение равно 95%. Показано, что при повышении концентрации сульфата натрия до 250 г/л выход по току растворения никелевого электрода уменьшается до 12,5-14,3%.

Поступила 23.03.2016 г.

МАЗМҰНЫ

Туртубаева М.О., Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Қуанышбеков Е.Е. $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$ жаңа кобальт-манганитін синтезі және термодинамикалық тұрғыдан зерттеу.....	5
Доспаев М.М., Фигуринене И.В., Доспаев Д.М., Сыздықова Б.Б., Какенов К.С., Есенбаева Г.А. Гальваностатикалық жағдайда мыс тотығы (II) - мыс сульфиді (II) өтуін зерттеу.....	11
Султанов Ф.Р., Уразғалиева А.А., Бакболат Б., Мансуров З.А., Shin-Shem Pei. Көпқабатты карбон нанотүтікше мен хитозан негізіндегі аэрогельдер.....	20
Әбілдин Т.С., Жұбанов Қ.А., Әубәкіров Е.А., Василина Г.Қ., Бурханбеков Қ.Е. Изофтало-, терефтало-нитрилдер коспасын промоторланған катализаторларда сұйықфазалық гидрлеу.....	27
Қоңырбаев А.Е., Баешов Ә.Б., Ташенов А.Е., Минтаева Г.А. Айнымалы токпен поляризациялау арқылы синтезделген темір, алюминий және темір-алюминий аралас коагулянттарының коагуляциялық қабілетін зерттеу.....	34
Газалиев А. М., Такибаева А. Т., Кабиева С. К., Дудкина А.А., Рахимберлинова Ж.Б. N-2-винилоксиэтил-п`-аминотиомочевина моноэтаноламиннің винилді эфир туындысының синтезі және биологиялық белсенділігі	41
Сержан М., Қайырғалиев М.К., Бектасов М., Құдайбергенов Н.Ж., Аппазов Н.О., Суербаев Х.А. Гексен-1-ді $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу.....	46
Жүсіпбеков Ә.Ж., Чернякова Р.М., Қайыңбаева Р.Ә., Қожабекова Н.Н., Сұлтанбаева Г.Ш., Ермекова К.Е., Түсіпқалиев Е.А. Сулы ерітіндідегі мыс (II) сорбциясына ортаның рН мен глаукониттің нормалары әсері.....	52
Діністанова Б.Қ., Бийсенбаев М.А., Отарова Н., Мансуров З.А. Эпоксидті шайыр және көміртекті наноматериалдар негізіндегі композициялық материалдар	57
Дюсебаева М.А. Алифатты және гетероциклді қатардағы аминспирттер мен олардың туындыларын синтездеу... ..	64
Жумақынбай Н., Козлов В.А., Жұрынов М.Ж. Мысты-алюмосиликатты кендердің кешенді өңдеу технологиясын әзірлеу.....	69
Айтүганова Ш.Ж., Волкова Л.Д., Закаринна Н.А. Микробелсенділігін анықтауға арналған мак – 10 қондырғысында алюминиймен пилларирленген монтмориллонит негізіндегі hlay –цеолитті катализаторы қатысында вакуумды газойлдің каталитикалық крекингін зерттеу.....	75
Альжанова А. Ж., Битекова А.А., Сулеймбек Г. А., Дубинина Е. С., Туребекова Г. З., Омашева Г.Ш., Наукенова А. С., Шапалов Ш.К., Жұматаева С.Б. Ақ портландцемент өндірісінің энергия үнемдеуші технологиясына арналған жаңа шикізаттар.....	82
Жаңабаяева Ә.Қ., Пузикова Д.С., Яскевич В.И., Дергачева М.Б., Гуделева Н.Н., Хусурова Г.М. Өртүрлі электродтарда кадмий селенді электротұндыру	87
Кайнова Ж.Н., Сатаев М.И., Редюк С.Н., Гарабаджю А.В., Муталиева Б.Ж. Биогаздың өнімділігін арттыру үшін штізатты алдын ала өндеудің әсерін зерттеу.....	94
Қоңырбаев А.Е., Баешов Ә.Б., Ташенов А.Е., Минтаева Г.А. Айнымалы токпен поляризациялау арқылы синтезделген темір, алюминий және темір-алюминий аралас коагулянттарының коагуляциялық қабілетін зерттеу.....	102
Абжасалов Б.С., Баешов А.Б., Джумадуллаева С.А., Алтынбекова М.О., Абдивалиев Р.Т., Абдувалиева У.А. Азот қышқылының сулы ерітінділерінде симметриялы емес токпен поляризацияланған висмуттың еруі.....	109
Нүркенов О.А., Газалиев А.М., Сейітханов Т.М., Әрінова А.Е., Кабиева С.К., Фазылов С.Д., Тәжібаева А.Т., Бәкібаев А.А., Воронова О.А., Плотников Е.В. 4-цитизинил-4-оксобутан қышқылының синтезі, құрылымы және антиоксиданттық белсенділігі.....	114
Садуақасова З.А., Абылкасова Г.Е. 8 Сыныпта химияны ағылшын тілінде оқытудың әдістемелік жақтары.....	120
Сасыкова Л.Р., Қалықбердиев М.К., Жумабай Н. А., Бекисанова Ж. Б., Масенова А.Т. Ароматты көмірсутектер мен бензин фракцияларын жоғары қысымда гидрлеу процесіне арналған катализаторлар синтезі.....	125
Сасыкова Л.Р., [Гильмудинов Ш.А.] Масенова А.Т., Акимбаева Ж.А., Гаспарян М.Д., Қалықбердиев М., Нурахметова М.С., Грунский В.Н., Кензин Н. Өнеркәсіп және автокөлік сейілетін газдарды бейтараптандыруға арналған металдық және күйіктасты катализаторлар.....	135
Тургумбаева Р.Х., Абдиқаримов М.Н., Кенжебаева А.Ж. Мұнайбитумды жыныстар – энергияның альтернативті мұнай көздері.....	145
Иванов Н.С., Тілепберген Ж.Ж., Абылмағжанов А.З., Жұрынов М.Ж. Моноэтаноламиннің сулы ерітіндісін ыстыққа төзімді қосылыстардан, минералды және механикалық қоспалардан тазалаудың классикалық схемасын жетілдіру.....	152
Жармағамбетова А.Қ., Тұмабаев Н.Ж., Джумекеева А.И. , Ауезханова А.С., Абдрахман Б.Х. Өзен және Кендік кенорындарының сулы-мұнай эмульсияларының микроқұрылымдық және құрылымдық өзгерістерін зерттеу.....	159
Доспаев М.М., Фигуринене И.В., Доспаев Д.М., Сыздықова Б.Б., Какенов К.С., Есенбаева Г.А. Қышқыл ортада субмикронды бірвалентті мыс сульфиді ұнтағының электролиттік түзілу жағдайы.....	165
Алмағамбетова М.Ж., Халенова Ж.З. Мұнайбитумды жыныстардың физика-химиялық көрсеткіштерін талдау	173
Сартова Ж.Е., Сағандықова Г.Н., Алимжанова М.Б. Жоғарғы эффективті сұйық хроматография әдісі арқылы алкогольсіз сусындардың құрамындағы консерванттарды анықтау.....	176
Пірәлиев Қ.Ж., Малмакова А.Е., Ысқақова Т.Қ., Бактыбаева Л.К. Кейбір 3,7-диазабидицикло[3.3.1]нонан туындыларының иммунотұрақтандырығыш белсенділігі	185
Алтынбекова М.О., Баешов А.Б., Джумадуллаева С.А., Абжасалов Б.С., Абдувалиева У.А. Күкіртсутек газының түйіршікті электродтарда анодты тотығуы.....	191
Есенжанова Н.Р., Бурашев Г.Б., Қудайбергенов Н.Ж., Суербаев Х.А. Микротолқынды сәулелендіру жағдайында фенол және оның туындыларын натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу.....	196
Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті.....	202

СОДЕРЖАНИЕ

Туртубаева М.О., Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е. Синтез и термодинамическое исследование нового кобальто-манганита $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$	5
Доспаев М.М., Фигуринене И.В., Доспаев Д.М., Сыздыкова Б.Б., Какенов К.С., Есенбаева Г.А. Исследование перехода оксид меди (II) - сульфид меди (II) в гальваностатических условиях.....	11
Султанов Ф.Р., Уразгалиева А.А., Бакболат Б., Мансуров З.А., Shin-Shem Pei. Аэрогели на основе многостенных углеродных нанотрубок и хитозана.....	20
Абильдин Т.С., Жубанов К.А., Аубакиров Е.А., Василина Г.К., Бурханбеков К.Е. Жидкофазное гидрирование смесей изофтало-, терефталонитрилов на промотированных катализаторах.....	27
Конурбаев А.Е., Баешов Ә.Б., Ташенов А.Е., Минтаева Г.А. Исследование коагуляционных способностей железо-, алюминийсодержащих и смешанных железо-алюминиевых коагулянтов, синтезированных при поляризации переменным током.....	34
Газалиев А.М., Такибаева А.Т., Кабиева С.К., Дудкина А.А., Рахимберлинова Ж.Б. Синтез и биологическая активность производных винилового эфира моноэтаноламина N-2-винилоксиэтил-N'-аминотиомочевин.....	41
Сержан М., Кайыргалиев М.К., Бектасов М., Кудайбергенов Н.Ж., Аппазов Н.О., Суербаяев Х.А. Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 в присутствии системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$	46
Джуситбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Кайымбаева Р.А., Кожобекова Н.Н., Султанбаева Г.Ш., Ермекова К.Е., Тусупкалиев Е.А. Влияние pH среды и нормы глауконита на его сорбцию меди (II) из водных растворов.....	52
Динистанова Б.К., Бийсенбаев М.А., Отарова Н., Мансуров З.А. Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы и углеродных наноматериалов.....	57
Дюсебаева М.А. Синтез аминспиртов алифатического и гетероциклического ряда и их производных.....	64
Жумақынай Н., Козлов В.А., Журинов М.Ж. Разработка комбинированной технологии комплексной переработки медно-алюмосиликатных руд.....	69
Айтуганова Ш.Ж., Волкова Л.Д., Закарина Н.А. Изучение каталитического крекинга вакуумного газойля на hlay – цеолитном катализаторе на пилларированном алюминием монтмориллоните на установке определения микроактивности мак – 10.....	75
Альжанова А. Ж., Битекова А.А., Сулейбек Г. А., Дубинина Е. С., Туребекова Г. З., Омашева Г.Ш., Наукенова А. С., Шапалов Ш.К., Жуматаева С.Б. Новое сырье для энергосберегающей технологии производства белого портланд-цемента.....	82
Жанабаева А.К., Пузикова Д.С., Яскевич В.И., Дергачева М.Б., Гуделева Н.Н., Хусурова Г.М. Электроосаждение селенида кадмия на различных электродах.....	87
Кайтова Ж.Н., Сатаев М.И., Редюк С.Н., Гарабаджиу А.В., Муталиева Б.Ж. Исследование влияния предварительной обработки сырья для повышения выхода биогаза.....	94
Конурбаев А.Е., Баешов Ә.Б., Ташенов А.Е., Минтаева Г.А. Исследование коагуляционных способностей железо-, алюминийсодержащих и смешанных железо-алюминиевых коагулянтов, синтезированных при поляризации переменным током.....	102
Абжалов Б.С., Баешов А.Б., Джумадуллаева С.А., Алтынбекова М.О., Абдивалиев Р.Т., Абдувалиева У.А. Растворение висмута в водных растворах азотной кислоты при поляризации несимметричным током.....	109
Нуркенов О.А., Газалиев А.М., Сейтаханов Т.М., Аринова А.Е., Кабиева С.К., Фазылов С.Д., Такибаева А.Т., Бакибаев А.А., Воронова О.А., Плотников Е.В. Синтез, строение и антиоксидантная активность 4-цитизинил-4-оксобутановой кислоты.....	114
Садуақасова З.А., Абылкасова Г.Е. Методические аспекты преподавания предмета химии на английском языке в 8 классе.....	120
Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Жумабай Н. А., Бекисанова Ж. Б., Масенова А.Т. Синтез катализаторов для гидрирования ароматических углеводородов и бензиновых фракций при повышенном давлении.....	125
Сасыкова Л.Р., Гильмунопов Ш.А., Масенова А.Т., Акимбаева Ж.А., Гаспарян М.Д., Калыкбердиев М., Нурахметова М.С., Грунский В.Н., Кензин Н. Катализаторы на металлических и керамических носителях для нейтрализации отходящих газов промышленности и автотранспорта.....	135
Тургумбаева Р.Х., Абдикаримов М.Н., Кенжебаева А. Ж. Нефтебитуминозные породы - альтернативные нефти источники энергии.....	145
Иванов Н. С., Тилеберген Ж. Ж., Абильмагжанов А. З., Журинов М. Ж. Усовершенствование классической схемы очистки водного раствора моноэтаноламина от термостойких соединений, минеральных и механических примесей.....	152
Жармагамбетова А.К., Тумабаев Н.Ж., Джумекеева А.И., Ауезханова А.С., Абрахман Б.Х. Исследование микроструктуры и структурных изменений водонефтяных эмульсий месторождений Кенлык и Узень.....	159
Доспаев М.М., Фигуринене И.В., Доспаев Д.М., Сыздыкова Б.Б., Какенов К.С., Есенбаева Г.А. Условия электролитического образования субмикронного порошка сульфида одновалентной меди в сернокислой среде.....	165
Алмагамбетова М.Ж., Халенова Ж.З. Анализ физико-химических показателей нефтебитуминозных пород.....	173
Сартова Ж.Е., Сагандыкова Г.Н., Алимжанова М.Б. Определение консервантов в составе безалкогольных напитков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	176
Пралиев К.Д., Малмакова А.Е., Исакова Т.К., Бактыбаева Л.К. Иммуномодулирующая активность некоторых производных 3,7-диазабисцикло[3.3.1]нонана.....	185
Алтынбекова М.О., Баешов А.Б., Джумадуллаева С.А., Абжалов Б.С. Анодное окисление сероводорода на кусковых электродах.....	191
Есенжанова Н.Р., Бурашев Г.Б., Кудайбергенов Н.Ж., Суербаяев Х.А. Карбоксилирование фенола и его производных натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения.....	196
Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К. Электрохимическое поведение никеля при поляризации анодным импульсным током в растворе сульфата натрия.....	202

CONTENTS

<i>Turtubayeva M.O., Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E.</i> Synthesis and thermodynamic studies of novel cobalt-manganite $\text{LaK}_2\text{CoMnO}_5$	5
<i>Dospaev M.M., Figurinene I.V., Dospaev D.M., Syzdykova B.B., Kakenov K.S., Esenbaeva G.A.</i> Transition of copper (II) oxide - copper (II) sulfide in galvanostatic conditions.....	11
<i>Sultanov F.R., Urazgaliyeva A.A., Bakbolat B., Mansurov Z.A., Shin-Shem Pei.</i> Multiwalled carbon nanotube/chitosan based aerogels.....	20
<i>Abildin T.S., Zhubanov K.A., Aubakirov E.A., Vasilina G.K., Burkhanbekov K.E.</i> Liquid-phase hydrogenation of mixtures isophthalaldehyde, terephthalonitriles on promoted catalysts.....	27
<i>Konurbaev A.E., Baeshov A.B., Tashenov A.E., Mintaeva G.A.</i> Investigation of coagulation abilities of iron, aluminum and mixed iron-aluminum coagulants synthesized by polarization with alternating current.....	34
<i>Ghazaliev A.M., Takibayeva A.T., Kabieva S.K., Dudkina A.A., Rakhimberlinova Zh.B.</i> Synthesis and biological activity of monoethanolamine vinyl ether N-2-vinylxyethyl-N'-aminothiourea.....	41
<i>Serzhan M., Kaiyrgalyev M.K., Bektasov M., Kudaibergenov N.Zh., Appazov N.O., Suerbaev Kh.A.</i> Hydrotoxicacylation of hexene-1 in the presence $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-AlCl}_3$ system.....	46
<i>Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Kaiynbayeva R.A., Kozhabekova N.N., Sultanbaeva G.Sh., Yermekova K.E., Tusupkaliev E.A.</i> Influence of pH and standards of glauconite for its sorption of copper (II) from aqueous solutions.....	52
<i>Dinistanova B. K., Bijsenbaev M.A., Otarova N., Mansurov Z.A.</i> Physical and chemical bases of composite materials on the basis of epoxy and carbon nanomaterials.....	57
<i>Dyusebaeva M.A.</i> Synthesis of amino alcohol aliphatic and heterocyclic series and their derivatives.....	64
<i>Zhumakynbay N., Kozlov V.A., Zhurinov M.Zh.</i> Development of the combined technology of complex processing of ores of copper-aluminosilicate.....	69
<i>Aituganova Sh. Zh., Volkova L.D., Zakarina N. A.</i> Study of catalytic cracking of vacuum gasoil on hlay – zeolite containing catalyst based on al – pillared montmorillonite on microactivity test equipment mak – 10.....	75
<i>Alzhanova A.Zh., Bitekova A.A., Suleimbek G. A., Dubinina E.S., Turebekova G.Z., Omashova G. Sh., Naukenova A.S., Shapalov Sh.K., Zhumatayeva S.B.</i> New raw materials for energy-efficient production technology of white Portland cement.....	82
<i>Zhanabaeva A.K., Puzikova D.S., Yaskevich V.I., Dergacheva M.B., Gudeleva N.N., Khussurova G.M.</i> Electrodeposition of cadmium selenide on the different electrodes.....	87
<i>Kaipova ZH.N., Sataev M.I., Redyuk S.N., Garabadzhiu A.V., Mutaliev B.ZH.</i> The study of influence of feed pretreatment to improve the yield of biogas.....	94
<i>Konurbaev A.E., Baeshov A.B., Tashenov A.E., Mintaeva G.A.</i> Investigation of coagulation abilities of iron, aluminum and mixed iron-aluminum coagulants synthesized by polarization with alternating current.....	102
<i>Abzhalov B.S., Baeshov A.B., Jumadullayeva S.A., Altinbekova M.O., Abdivaliyev R.T., Abduvaliyeva U.A.</i> Dissolution of bismuth in water solutions of nitric acid at polarization by asymmetrical current.....	109
<i>Nurkenov O.A., Gazaliev A.M., Seilkhanov T.M., Arinova A.E., Kabieva S.K., Fazylov S.D., Takibayeva A.T., Bakibaev A.A., Voronova O.A., Plotnikov E.V.</i> Synthesis, structure and antioxidant activity 4-cytisine-4-oxobutanoic acid.....	114
<i>Saduakassova Z.A., Abylkassova G.E.</i> Methodological aspects of teaching chemistry in english language in the 8 th grade.....	120
<i>Sasskykova L.R., Kalykhberdyev M., Zhumabai N.A., Bekisanova Zh.B., Massenova A.T.</i> Synthesis of catalysts for the hydrogenation of aromatic hydrocarbons and gasoline fractions at elevated pressure.....	125
<i>Sasskykova L.R., [Gil'mundinov Sh.A.], Massenova A.T., Akimbaeva Zh.A., Gasparyan M.D., Kalykhberdyev M.K., Nurakhmetova M.S., Grunskii V.N., Kenzin N.R.</i> Catalysts on metal and ceramic carriers for neutralization of waste gases of industry and motor transport.....	135
<i>Turgumbayeva R.H., Abdikarimov M.N., Kenzhebayeva A.Zh.</i> Oilbitumene rocks - alternative power sources to oil.....	145
<i>Ivanov N.S., Tilepbergen Zh.Zh., Abilmagzhanov A.Z., Zhurinov M.Zh.</i> Improvement of classical purification scheme of aqueous solution of monoethanolamine from heat resistant compounds, minerals and solids.....	152
<i>Zharmagambetova A.K., Tumabayev N.Zh., Jumekeyeva A.I., Auyezkhanova A.S., Abdrahman B.H.</i> Study of microstructure and structural changes of water-oil emulsions from Kenlyk and Uzen oil fields.....	159
<i>Dospaev M.M., Figurinene I.V., Dospaev D.M., Syzdykova B.B., Kakenov K.S., Esenbaeva G.A.</i> Conditions of electrolytic formation of submicron powder of sulfide monovalent copper in sulfuric acid.....	165
<i>Almagambetova M. Zh., Khalenova Zh. Z.</i> Analysis of physical and chemical indicators of petrobittuminous rocks.....	173
<i>Sartova Zh.E., Sagandykova G.N., Alimzhanova M.B.</i> Determination of preservatives in soft drinks by high performance liquid chromatography.....	176
<i>Praliyev K.D., Malmakova A.Ye., Iskakova T.K., Baktybaeva L.K.</i> Immunomodulatory activity of some 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives.....	185
<i>Altynbekova M.O., Bayeshov A.B., Dzhumadullaeva S.A., Abzhalov B.S., Abduvaliyeva U.A.</i> The anodic oxidation of hydrogen sulphide on the particulate electrode.....	191
<i>Yessenzhanova N.R., Burashev G.B., Kudaibergenov N.Zh., Suerbaev Kh.A.</i> Carboxylation of phenol and its derivatives with sodiummethylcarbonate under microwave irradiation.....	196
<i>Bayeshov A.B., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K.</i> Electrochemical behavior of nickel at the anode pulse current polarization in sodium sulfate solution.....	202

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.nauka-nanrk.kz)

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 01.06.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
13,25 п.л. Тираж 300. Заказ 3.

Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19