

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

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

1 (427)

**ҚАҢТАР – АҚПАҢ 2018 ж.
ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2018 г.
JANUARY – FEBRUARY 2018**

**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**

NAS RK is pleased to announce that News of NAS RK. Series of chemistry and technologies scientific journal has been accepted for indexing in the Emerging Sources Citation Index, a new edition of Web of Science. Content in this index is under consideration by Clarivate Analytics to be accepted in the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index, and the Arts & Humanities Citation Index. The quality and depth of content Web of Science offers to researchers, authors, publishers, and institutions sets it apart from other research databases. The inclusion of News of NAS RK. Series of chemistry and technologies in the Emerging Sources Citation Index demonstrates our dedication to providing the most relevant and influential content of chemical sciences to our community.

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясы "ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы" ғылыми журналының Web of Science-тің жаңаланған нұсқасы Emerging Sources Citation Index-те индекстелуге қабылданғанын хабарлайды. Бұл индекстелу барысында Clarivate Analytics компаниясы журналды одан әрі the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index және the Arts & Humanities Citation Index-ке қабылдау мәселесін қарастыруда. Web of Science зерттеушілер, авторлар, баспашылар мен мекемелерге контент тереңдігі мен сапасын ұсынады. ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы Emerging Sources Citation Index-ке енуі біздің қоғамдастық үшін ең өзекті және беделді химиялық ғылымдар бойынша контентке адалдығымызды білдіреді.

НАН РК сообщает, что научный журнал «Известия НАН РК. Серия химии и технологий» был принят для индексирования в Emerging Sources Citation Index, обновленной версии Web of Science. Содержание в этом индексировании находится в стадии рассмотрения компанией Clarivate Analytics для дальнейшего принятия журнала в the Science Citation Index Expanded, the Social Sciences Citation Index и the Arts & Humanities Citation Index. Web of Science предлагает качество и глубину контента для исследователей, авторов, издателей и учреждений. Включение Известия НАН РК в Emerging Sources Citation Index демонстрирует нашу приверженность к наиболее актуальному и влиятельному контенту по химическим наукам для нашего сообщества.

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

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

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

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

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

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2018

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

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

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

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

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

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

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2018

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2018

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 1, Number 427 (2018), 6 – 11

**E.E. Ergozhin¹, NA. Bektenov¹, Arup K. SenGupta², A.K. Baidullaeva³,
K.A. Sadykov¹, G. E. Abdralieva¹, K.M. Kalmuratova¹, S.B. Ryspaeva¹**

¹"Institute of Chemical Sciences named after A.B.Bekturov" JSC, Almaty, Kazakhstan;

²Lehigh University, Bethlehem, PA, USA;

³Kazakh National Research Technical University after K.I.Satpaev

ics_rk@mail.ru; bekten_1954@mail.ru; arup.sengupta@lehigh.edu

ainasha.kz@mail.ru; kanat_sadykov_80@mail.ru

SORPTION OF IONS STRONTIUM WITH NEW COMPLEX - FORMING IONITES ON THE BASIS OF EPOXYACRYLATES AND COMPLEXONES

Abstract. Polycondensation of glycidylmethacrylate, acrylonitrile and nitrilotrimethylphosphonic acid (NTPA), oxyethylidene diphosphonic acid (OEDA) complexes gave new complexing chelating ion exchangers with a static exchange capacity of 0.1 N HCl 3.64 and 3.43 mg-equiv / g. The sorption of Sr²⁺ ions by complex-forming cation exchangers of GMA-AKN-OEDA, GMA-AKN-NTFA was studied by the classical polarography method under static conditions. The sorption of strontium ions under static conditions from a solution of strontium chloride depending on their concentration and pH, as well as the time of their contact with ion exchanger was studied. It was found that they possess high kinetic and sorption characteristics and surpass the known industrial ionites in their absorbing capacity.

Key words: complexing ion exchangers, sorption, strontium ions, chelates, complexones, sorption capacity.

The element of strontium is the main source of pollution of the environment, in most cases due to the testing of nuclear weapons and the nuclear industry. Excessive content of strontium ions in living organisms becomes a real threat of the development of the level disease (Kashin-Bek disease), which is revealed in joint disease, increased brittleness and bone deformity. In the regions (East Siberia, Northern China, and North Korea) that are endemic for the abundance of strontium in soil and water, the level pathology is observed not only in humans, but mainly among animals.

Strontium is one of the most difficult and widely spread radionuclides. The specific feature of strontium isotopes is low sorbability and the high migration ability due to it in the environment. Sorption processes on mineral and organic components of soils have a large effect on the regularities of migration of strontium compounds. Sorption of radionuclides is often determined not by individual soil components, but by their complex action, since humus substances can be sorbed on the surface of natural aluminosilicates, oxides and hydroxides of iron, aluminum, etc., can be precipitated, which must be taken into account when assessing the migration of radionuclides in the environment.

For chelating-forming sorbents, a particularly important characteristic is the sorption capacity, which is caused by the interaction of the metal with the complexing groups of sorbent, which determine its selective properties. Therefore, to characterize the sorption capacity of complex-forming sorbents, the sorption capacity is determined under the conditions which the sorbent interacts with metal mainly to chelating groups [1-3].

Among the chelating-forming ion exchangers, phosphoric acid cation exchangers are advantageously distinguished by such practically important properties as a sufficiently high exchange capacity, thermochemical and radiation resistance, mechanical strength of the polymer matrix, increased selectivity

to many metal ions. Due to these qualities, they find wide application for the separation and concentration of ions in hydrometallurgy, nuclear technology. They, obviously, will acquire great practical significance in the new fields of science and technology [4].

A sorption-ionometric technique for removing strontium from water has been developed. The technique can be extended to study the adsorption of various substances from other environmental objects and with the use of other sorbents, for the purification of water from strontium ions, the flasks of the Astrakhan region, which possess a high sorption capacity with respect to strontium, are used, the developed method for water purification is used at the enterprise Astrakhan Oil and Gas Company (Astrakhan Region, Kharabalinsky District) [5].

In nuclear power, under conditions of normal operation of nuclear power plants, emissions of radioisotopes onto the environment are insignificant. In accidents, especially large ones, radionuclide emissions, including strontium radioisotopes, can be very dangerous for the environment. Therefore, studying the sorption of Sr^{2+} ions remains an urgent problem.

The purpose of this work is to study the sorption of strontium ions by new phosphorus-containing ion exchangers based on glycidyl methacrylate (GMA), acrylonitrile (ACN) and nitrilotrimethylphosphonic acid (NTPA), oxyethylidenediphosphonic acid (OEDP).

Experimental part

The extraction of Sr^{2+} ions by the GMA-AKN-NTFK and GMA-AKN-OEDP ion exchangers in the H-form (grain size 0.5-1 mm) was studied under static conditions at a sorbent: solution ratio of 1: 400, temperature 20 ± 2 °C, varying the concentration of strontium ions in SrCl_2 solutions and from 0.206 to 2.277 g / l and their acidity in the pH range from 1.6 to 5.9 by adding 0.1N solutions of HCl or NaOH. The duration of contact between the sorbent and the solutions was from 0.5 h to 7 d. For the preparation of model solutions, the $\text{SrCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ salt of the qualification "h.ch" was used. The sorption capacity (SC) was calculated from the difference in the initial and equilibrium concentration of solutions, which was determined by the classical polarography method against a background of 0.5 M NH_4Cl in the recovery wave of Sr^{2+} ($E_{1/2} = -0.16$ V). The polarograms were recorded on a universal polarograph PU-1 in a thermostated cell at a temperature of 25 ± 0.5 °C using a mercury dropping electrode. Oxygen from the analyzed solutions was removed by blowing argon for 5 minutes. A saturated calomel electrode served as the reference electrode.

Results and its discussion

Chelate-forming sorbents often have a complex chemical structure. In addition to chelating groups, they contain other reactive groups. These can be acidic or basic groups. Often, the chelating sorbents are polyampholytes.

Acid-base properties of chelating-forming sorbents are an important characteristic of them and to a large extent determine their selectivity. The sorption properties of chelating sorbents are affected by the state of all ionogenic groups of sorbents.

To establish the acid-base properties of polymeric sorbents, the potentiometric titration method is widely used. This method makes it possible to establish the presence of certain groups in the polymer sorbent, and in some cases also their concentration, to calculate the dissociation constants of ionogenic groups and the total exchange capacity of the sorbent [6].

Potentiometric studies were performed to evaluate the acid-base properties of synthesized polyelectrolytes. The results are shown in Figure 1,2. As can be seen from Fig. 1, the potentiometric curve of this ion exchanger has two inflections, this indicates the presence of two unlike active groups, characteristic of polyfunctional ion exchangers. The acid-base properties of synthesized ion exchanger based on the double copolymer GMA-AKN and nitrilotrimethylphosphonic acid (NTFK) (Figure 2) indicate the presence of two kinks of the obtained new ion exchanger on the curves, indicating a medium-acid character, and also indicate their polyfunctionality.

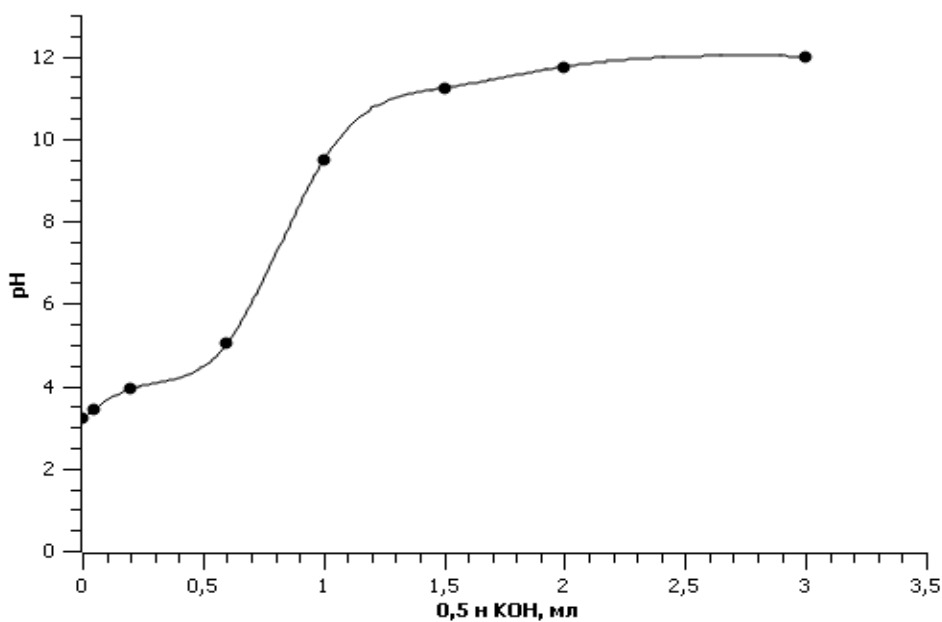


Figure 1 - Curves of potentiometric titration of ion exchanger based on the copolymer of GMA-AKN and OEDP

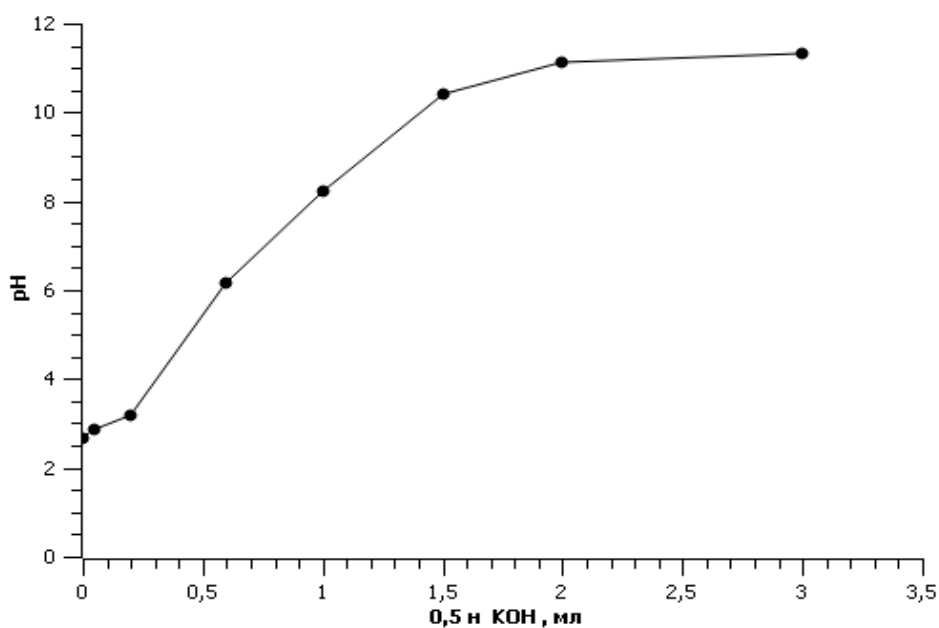


Figure 2 - Curves of potentiometric titration of ion exchanger based on the copolymer of GMA-AKN and NTFP

The sorption properties of complexing phosphorus-containing ion exchangers based on the copolymers GMA-AKN: NTFP and GMA-AKN-OEDF with respect to strontium ions were studied.

Figure 3 shows isotherms of sorption of strontium ions, showing the dependence of SC ion exchangers on the equilibrium concentration of Sr^{2+} in solutions. It can be seen that with the increase in the concentration of strontium ions in solutions of SrCl_2 from 0.175 to 2.057 g / l, the sorption capacity (SC) of the ion exchanger GMA-AKN-NTFP for strontium ions increases from 56.8 to 358.4 mg / g and SC of the sorbent GMA- AKN-OEDP increases from 37.6 to 315.2 mg / g.

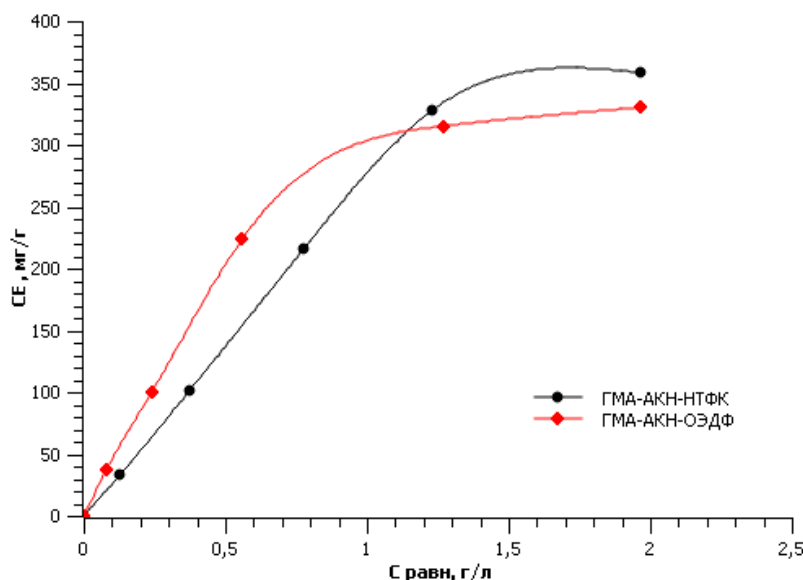


Figure 3 - Isotherms of sorption of Sr^{2+} ions from a solution of SrCl_2 ($\text{pH} = 5.8$) by the ions of GMA-AKN-NTFP and GMA-AKN-ODEF in H^+ form. The duration of the contact is 7 days.

It is known that selective ion exchanger sorbs metal ions, which depends on the pH of the medium, with change in which metal ions in solutions can be in different ionic states. The results of studies of the sorption capacity of chelating-forming ion exchangers based on GMA-AKN-NTFP and GMA-AKN-ODEF on strontium ions on pH are presented in Fig. 4. The pH was taken at intervals from 1.6 to 5.9. As can be seen from Fig. 3, in the pH range from 1.6 to 3.5, the maximum sorption capacity of the GMA-AKN-NTFP ion exchange (SC is 437.6 mg / g) is observed. As the acidity of the SrCl_2 solution decreases, pH 3.5-5.9, the sorption capacity of the ion exchanger gradually decreases. The sorption capacity of the GMA-AKN-ODEF ion in Sr^{2+} ions, from pH 1.6 to 3.5, is constant and amounts to 458.6 mg / g, and with the pH 4.6-6.9 SC of ion exchanger for Sr^{2+} ions begins to decrease by 358, 8 mg / g, respectively. Reduction of SC with increasing alkalinity of the medium is due, obviously, to competitive sorption of protons (H^+).

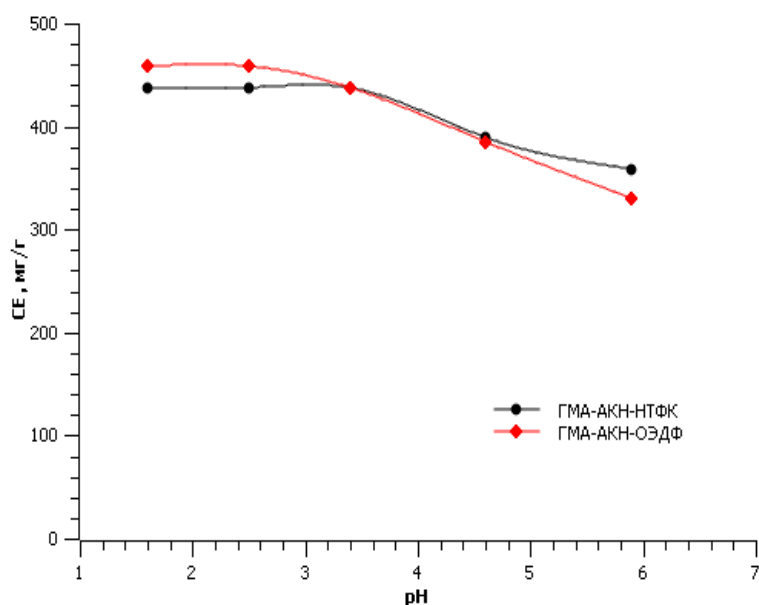


Figure 4 - Dependence of the sorption of chromium ions Sr by the ion exchangers GMA-AKN-NTFP ($C = 1.926 \text{ g/l}$) and GMA-ACN-ODEF ($C = 2.016 \text{ g/l}$) on the acidity of SrCl_2 solutions.

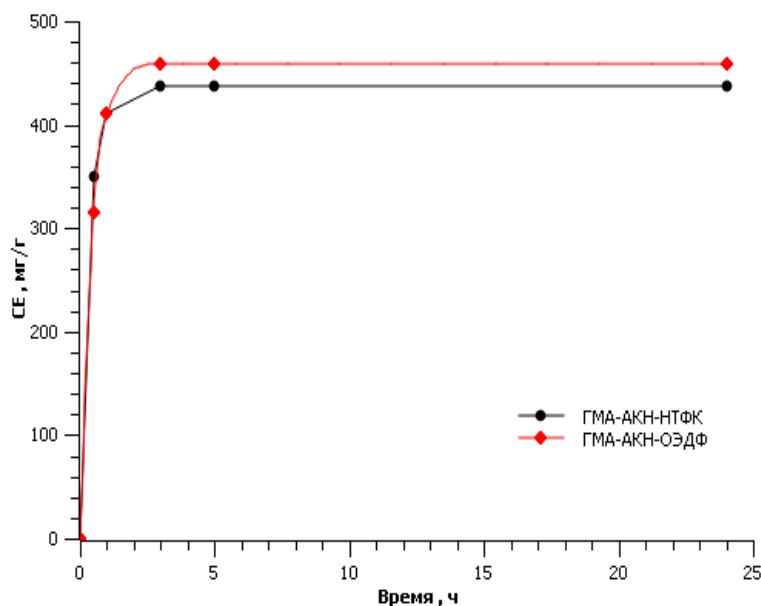


Figure 5 - Kinetic curves of sorption of Sr ions by ion exchangers of GMA-AKN-NTPK ($C = 1.926 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3.4$) and GMA-AKN-NTFP ($C = 2.016 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3.4$) versus time duration of contact with a solution of SrCl_2

The degree of saturation of the ion exchanger with the absorbed ions depends on the contact time of the sorbent with solutions. From figure 5, where the dependence of the SC of the ion exchanger GMA-AKN-NTFP on the time of its contact with a solution of SrCl_2 ($\text{pH} 3.4$, concentration of $\text{Sr}^{2+} 2.016 \text{ g/l}$ ions), it follows that the equilibrium is established after 2 hours and the kinetic curves of sorption of strontium ions the state of the GMA-ACN-ODEF ion-exchange resin and that between the model SrCl_2 solution containing 2.016 g/l of Sr^{2+} ions and having a pH of 3.4 occurs two hours later. Consequently, this ion exchanger has good kinetic properties.

REFERENCES

- [1] I.Ya. Vasilenko, O.I. Vasilenko. Strontium radioactive // Energy: economy, technology, ecology. **2002**. No. 4, P. 26-32. (in Russ.).
- [2] S.A Kobets. Sorption of Sr (II) on montmorillonite with iron hydroxides precipitated on its surface // Kharkov, Ukraine. 8th International Conference "Cooperation for Waste Issues" 23-24 February **2011**, P. 168 (in Russ.).
- [3] R. Hering, Chelating-forming ion exchangers, Moscow: Mir. **1967**. 279 p. (in Russ.).
- [4] Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.G. Complexing ion exchangers. Moscow: Chemistry, **1980**. 336 p. (in Russ.).
- [5] N.A.Bektenov, E.E.Ergozhin, A.K.Baidullaeva, K.A. Sadykov Complexing ion-exchange materials, synthesis, properties and their application // Chem. journal. Kazakhstan. **2016**. No. 3, P. 21-30. (in Russ.).
- [6] N.V. Baranova Sorption of transition metal ions on chelate sorbents with the functional groups of iminodipropionic acid. The dissertation author's abstract on competition of a scientific degree of the candidate of chemical sciences. Ekaterinburg. 2013. (in Russ.).
- [7] Ergozhin E.E., Begonova B.E. Polyelectrolytes and complexones. A: Prints, **2010**. P. 164 (in Russ.).
- [8] R.M. Alosmanov A study of the sorption of mercury ions by a phosphorus-containing sorbent // Ecology and industry of Russia. - 2008. - No. 11. - P. 36-37. (in Russ.).
- [9] Ryan C Smith, Arup K SenGupta. Integrating tunable anion exchange with reverse osmosis for enhanced recovery during inland brackish water desalination // Environ Science Technology. – 2015. -15 may. P.5637-44. DOI: 10.1021/es505439p. (in Eng.).
- [10] D.A. Sanjieva Sorption concentration of strontium on natural mineral sorbents as a basis of purification of natural and sewage: the dissertation ... A Cand.Chem.Sci. : 03.00.16 Astrakhan, **2005**. 125 c. : 61 06-2 / 15 (in Russ.).
- [11] N.I. Kopich, V.M. Nikolsky Use of biodegradable complexones as an ecological alternative to classical complexones // Collected materials of the III All-Russian Conference with international participation. "Topical issues of chemical technology and environmental protection". Novocheboksarsk, November 21-22, **2013**, p. 94. (in Russ.).
- [12] G.V.Myasoedova, S.B.Savvin, Chelating-forming sorbents. Moscow, **1984**. P. 172 (in Russ.).

УДК 541.183/49+544.726

Е.Е. Ерғожин¹, Н.Ә. Бектенов¹, Аруп К. СенГупта², А.Қ. Байдуллаева³,
Қ.А. Садыков¹, Г.Е. Әбдралиева¹, К.М. Қалмуратова¹, С.Б. Рыспаева¹

¹«Ө.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;

²Лихай университеті, Бетлехем, АҚШ;

³Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

ЭПОКСИАКРИЛАТ ПЕН КОМПЛЕКСОНДАР НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА КОМПЛЕКСТҮЗГІШ ИОН АЛМАСТЫРҒЫШТАР АРҚЫЛЫ СТРОНЦИЙ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ

Аннотация. Глицидилметакрилат (ГМА), акрилонитрил (АКН) және нитрилотриметилфосфон қышқылы мен оксиэтилендифосфон қышқылының поликонденациясы арқылы статикалық алмасу сыйымдылығы 0,1 н НСІ ерітіндісі бойынша 3,64 және 3,43 мг-экв/г болатын жаңа хелатты комплекстүзуші ион алмастырғыш шайырлар синтезделіп алынды. Классикалық поляриграф әдісімен статикалық жағдайда стронций иондарын Sr^{2+} ГМА-АКН-НТФК және ГМА-АКН-ОЭДФ катиониттерімен сорбциясы зерттелді. Статикалық жағдайда стронций хлориді ерітіндісінен стронций иондарын сорбциялаудың ерітіндінің концентрациясына, рН ортасына, сондай ақ иониттің әсер ету уақытына қатынасы зерттелді. Бұл иониттер жоғары кинетикалық және сорбциялық сипаттамалары бар және оның сіңіру сыйымдылығы жоғары, өндірістік шайыр екені анықталды.

Тірек сөздер: комплекстүзуші ион алмастырғыштар, сорбция, стронций ионы, хелат, комплексондар, сорбциялық сыйымдылық.

УДК 541.183/49+544.726

Е.Е. Ерғожин¹, Н.А. Бектенов¹, Аруп К. СенГупта², А.Қ. Байдуллаева³,
Қ.А. Садыков¹, Г.Е. Абдралиева¹, К.М. Калмуратова¹, С.Б. Рыспаева¹

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан;

²Университет Лихай, Бетлехем, США;

³Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева

СОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ НОВЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИАКРИЛАТОВ И КОМПЛЕКСОНОВ

Аннотация. Поликонденсацией глицидилметакрилата, акрилонитрила и комплексонов нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФК), оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) были получены новые комплексообразующие иониты хелатной структуры со статической обменной емкостью по 0,1 н раствору НСІ 3,64 и 3,43 мг-экв/г. Методом классической полярографии в статических условиях изучена сорбция ионов Sr^{2+} комплексообразующими катионитами ГМА-АКН-ОЭДФ, ГМА-АКН-НТФК. Исследована сорбция ионов стронция в статических условиях из раствора хлорида стронция в зависимости от их концентрации и рН, а также времени их контакта с ионитом. Установлено, что они обладают высокими кинетическими и сорбционными характеристиками и превосходят по своей поглощающей способности известные промышленные иониты.

Ключевые слова: комплексообразующие иониты, сорбция, ионы стронция, хелаты, комплексоны, сорбционная емкость.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 12 – 19

M. Auyelkhankyzy^{1,2}, N. Slavinskaya¹, T.A. Shabanova³, Z. Mansurov^{2,3}

¹Institute of Combustion Technology (DLR), Stuttgart, Germany;

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

³Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

auyelkhankyzy@gmail.com

A MODELING STUDY OF ALLENE OXIDATION AND PYROLYSIS

Abstract. The present work is an extension and upgrade of the earlier published detailed DLR reaction mechanism for the allene oxidation chemistry. Experimental data for ignition delay times obtained in shock tubes (ST), laminar flame speed data and species concentrations measured in laminar flames were used for the model revision and refinement. Threeoxygenated components C_3H_3OO , C_3H_2OOH , H_2CCHCO and their reactions, related to the lower temperature oxidation reactions, were newly included in the model. The thermodynamical properties of these species and reaction rate coefficients for $H_2CCCH+O_2\rightleftharpoons C_3H_3OO$, $C_3H_3OO\rightleftharpoons C_3H_2OOH$ and $C_3H_2+HO_2\rightleftharpoons C_3H_2OOH$ were estimated using group additivity methods. The rate coefficients for most important reactions were revised on the basis of literature data; their uncertainty factors were estimated using statistical method. The developed mechanism was validated on the literature experimental data over parameters ranges of initial pressure 0.03-10 atm, the temperature 300-2500 K, the equivalence ratio 0.7-1.7 for allene and its mixtures, such as allene/propyne, allene/metane, allene/acetylene. The obtained model reflects well experimental data, but there is some inconsistency between experimental data for ignition delay times. However, the performed improvements in the C_3H_4 oxidation chemistry led to progress in simulation of concentration profiles of the polyaromatic hydrocarbon (PAH) precursors.

Keywords: reaction mechanism, allene, oxidation, ignition, flame.

Introduction

Better understanding of the C_3 hydrocarbon oxidation is an important scientific topic, due to two reasons: they are key intermediates in the combustion of hydrocarbon fuels such as propane, n-butane, n-heptane and iso-octane [1-3], and play an active role in the propargyl formation, which is one of the most important PAH precursors.

Allene is a significant intermediate in the combustion of propene. The resonantly stabilized propargyl (H_2CCCH) radical, which plays the major role in formation of first aromatic molecule, benzene (A1), is formed mostly in reactions of the allene decomposition and H-atom abstraction. The literature analysis showed that only several studies, numerical and experimental [2,4-8] were addressed to the C_3H_4 combustion.

Fournet et al. [5] measured the ignition delay times of allene and propyne behind reflected shock waves in the temperature range of 1000-1650 K and the rather narrow pressure range of 8.5-10 atm. On this basis, their reaction mechanism for acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene was developed [5]. Besides their measured data [5], experiments on the species concentration profiles obtained in premixed flames with fuels such as acetylene by Bastin et al. [9], Westmoreland et al. [10], and 1,3-butadiene by Cole et al. [11] premixed flames were used for the allene sub-mechanism [5] validation.

Faravelli et al. [7] studied the oxidation of propyne and allene in a jet-stirred reactor (JSR) and proposed the chemical kinetic scheme for the C_3H_4 oxidation at the intermediate- and high-temperature regions. Faravelli et al. [7] shown that the isomerization reactions proceeding via direct and H addition routes are significant in the oxidation. The developed reaction scheme has been tested on the experimental results obtained in ST experiments of Curran et al. [4], laminar flame of Miller et al. [12] and JSR [7].

Petrova et al. [8] proposed a detailed chemical-kinetic mechanism for the high-temperature combustion of allene. It was shown that the combustion properties of allene and propyne are quite similar and their ignition times measured in shock tubes are practically identical. The mechanism [8] was verified against ST experimental data [4] and laminar flame speed data of Davis et al. [6].

The most detailed study was recently published by Vourliotakis et al. [2]. They extensively studied existing uncertainties regarding the C_3H_4 isomers chemistry and tested their model on the ST ignition delay data [4] and on concentration species investigated by Hansen and co-workers [13,14] in laminar flames of allene and propyne. It was concluded [2] that the dynamics of allene and propyne breakdown are more dependent on the initial stoichiometry, and less dependent on the isomeric structure.

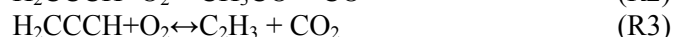
The present study is a part of the on-going work aimed at optimizing the PAH kinetic mechanism formation [15-17] and reports results of the C_3H_4 sub-model upgrade at lower temperature, i.e. the second stage in the planned C_3 oxidation chemistry updating. The reaction model was improved on the experimental data for ignition delay times obtained in the shock tubes, laminar flame speed data and species concentrations measured in laminar flames. Overall integrated parameter ranges were: initial pressure 0.03-10 atm, the temperature 300-2500 K, the equivalence ratio 0.7-1.7 for allene and its mixtures, such as allene/methane, and allene/acetylene.

Kinetic Model

The detailed chemistry of C_3H_4 sub-model is a part of earlier published C_3H_4 sub-mechanism of Auyelkhanzy et al. [15] at high-temperature, which consists of 111 species and 926 reversible elementary reactions including the PAH chemistry up to 5-ring molecules. The C_3H_4 sub-model upgrade was carried out through the model optimization based on the experimental data from [4-6,12,13,18]. The numerical calculations have been performed with Chemkin [19] and Chemical Workbench [20] software. Constant-volume, homogeneous, and adiabatic conditions behind the reflected shock wave have been used to model the shock tube experiments.

First simulations of ignition delay times revealed that the model [15] does not reproduce correctly ignition delay data for lower temperatures: in this case 1100-1350 K. It was found out that the oxidation of allene at lower temperature was inhibited with the H_2CCCH formation. This has been explained with a disbalance between the chain-branching reactions of a prompt dissociation and the chain propagation by bimolecular reactions of chemically activated species.

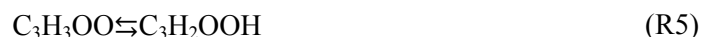
The chain propagation bimolecular reactions being in the model



are very important at high-temperature oxidation [18], but they did not influence the low-temperature oxidation. The reaction channels which could contribute to propargyl consumptions significantly have not found. According to the general reaction schemes [21,22] for low-temperature oxidation, we supposed to include the peroxy radical, C_3H_3OO , formation in the studied model



The following sequence converts peroxy radicals to other radicals



Four oxygenated components C_3H_3OO , C_3H_2OOH , H_2CCHCO , and C_3H_2O were finally included in the model. The presence of H_2CCHCO in the system has been shown in the study of Nguyen et al. [17], who investigated the H_2CCHCO radical formation by oxygen attack of C_3H_4 .

The reaction rate coefficients for (R4), (R5) and (R7) have been evaluated applying group additivity methods [23]. The rate coefficient of (R6) was evaluated by analogy with similar reaction,

$\text{CH}_2\text{CHOO}=\text{CH}_2\text{CHO}+\text{O}$, studied by Goldmith et al. [24] and finally the k_6 was multiplied to 10. The modification in the DLR mechanism [15] conducted in the present work is shown in Table 1.

Table 1 - Modifications in the DLR mechanism conducted in the present work

| | Reaction | $k, \text{cm}^3, \text{s, mole, K}$ | | | Ref. |
|-----|--|-------------------------------------|-------|---------|-----------|
| | | A | n | E_a | |
| R4 | $\text{H}_2\text{CCCH}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_3\text{OO}$ | 6.000E+12 | 0.00 | 0.00 | This work |
| R5 | $\text{C}_3\text{H}_3\text{OO}\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_2\text{OOH}$ | 2.032e+08 | 1.14 | 17395.0 | This work |
| R6 | $\text{C}_3\text{H}_3\text{OO}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{CCHCO}+\text{O}$ | 5.220E+30 | -4.71 | 21170.0 | See text |
| R7 | $\text{C}_3\text{H}_2+\text{HO}_2\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_2\text{OOH}$ | 1.000e+13 | 0.00 | 0.00 | This work |
| R8 | $\text{H}_2\text{CCCH}+\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{CH}_2\text{CHCHO}+\text{H}$ | 6.000E+12 | 0.00 | 1042.0 | [2] |
| R9 | $\text{CH}_2\text{CHCHO}+\text{H}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{CCHCO}+\text{H}_2$ | 1.150E+13 | 0.00 | 12107.3 | [25] |
| R10 | $\text{CH}_2\text{CHCHO}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{H}_2\text{CCHCO}+\text{H}_2\text{O}$ | 8.000E+14 | 0.30 | 8304.0 | [25] |
| R11 | $\text{H}_2\text{CCHCO}\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_3+\text{CO}$ | 1.000E+15 | 0.00 | 8304.0 | [25] |
| R12 | $\text{H}_2\text{CCCH}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_2\text{O}+\text{H}$ | 2.100E+14 | 0.00 | 17300.0 | [2] |
| R13 | $\text{H}_2\text{CCCH}+\text{O}\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ | 1.400E+14 | 0.00 | 0.00 | [2] |
| R14 | $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}\rightleftharpoons\text{C}_2\text{H}_2+\text{CO}$ | 1.200E+13 | 0.00 | 0.00 | [2] |
| R15 | $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}+\text{O}\rightleftharpoons\text{HCO}+\text{HCCO}$ | 8.510E+14 | 0.00 | 35722.9 | [2] |
| R16 | $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}+\text{OH}\rightleftharpoons\text{HCO}+\text{CH}_2\text{CO}$ | 1.000E+13 | 0.00 | 0.00 | [2] |
| R17 | $\text{H}_2\text{CCHCO}+\text{H}\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ | 1.000E+13 | 0.00 | 0.00 | [2] |
| R18 | $\text{H}_2\text{CCHCO}+\text{O}\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_2\text{O}+\text{OH}$ | 6.000E+13 | 0.00 | 0.00 | [2] |

The rate constants are given at 1 atm ($k(T) = AT^n \exp(-E_a/T)$) in $\text{cm}^3, \text{mol, s, K}$ units.

Results

Ignition of $\text{C}_3\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ mixtures

The simulations of experimental data [4,5] identified some discrepancies between these two data sets. Despite the similar initial temperature and identical mixture compositions, the results obtained in these studies demonstrate quite different trends. The data from [5], Fig.1, shows the faster ignition than it was observed in [4] for temperature >1650 K, and are slower than data [4] at temperature lower than 1350 K under similar conditions for equivalence ratio. The faster observations can be logically explained with the higher pressure. One possible explanation for the deaccelerating of the ignition delay time with the pressure growth could be an increasing the HO_2 production caused by higher pressure, i.e. $p_5=8.5\text{-}10.0$ atm, in experiment [5], in comparison to $p_5=2.1, 3.5$ and 5.0 atm in experiment [4]. However, at studied temperatures [4,5], $T_5 = 1350\text{-}1850\text{K}$, this effect is no longer so strong to slowdown the ignition delay time with factor of 2.5, as it follows from the experimental data comparison, Fig.1. The sensitivity analysis has been carried out by changing the rate constant of $\text{C}_3\text{H}_4+\text{HO}_2\rightleftharpoons\text{H}_2\text{CCCH}+\text{H}_2\text{O}_2$ in ranges defined with uncertainty analysis [15]. The results of this analysis indicate the nonsignificant influence of this reaction in contribution to the changing of the ignition trends. This analysis can indicate on the possible inconsistency of these two datasets.

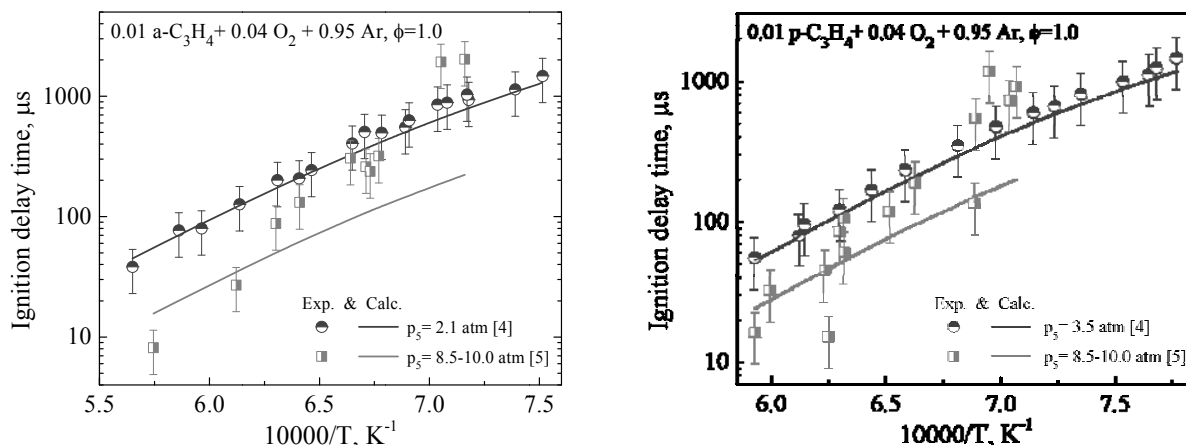


Figure1 - Comparison between computed and experimental [4,5] ignition delay times of $\text{C}_3\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$

The introduced reactions (R4)-(R7) improved sufficiently the simulations of data from Curran et al. [4] for $T_5 < 1350$ K, Fig.1, and increased the disagreement with data of Fournet et al. [5] for these temperatures: the model under-predicts measurements from [5]. Calculated values, as it was described above, were used for k_4 , k_5 , k_7 without any changes. The rate constant k_6 was multiplied to 10 to accelerate the ignition simulations at lower temperatures.

The obtained progress in experimental data reproduction is shown in the Fig. 2. The least square residual for ignition delay time calculated with initial model and with the present one was reduced from $8.03E+01$ to $2.96E+01$.

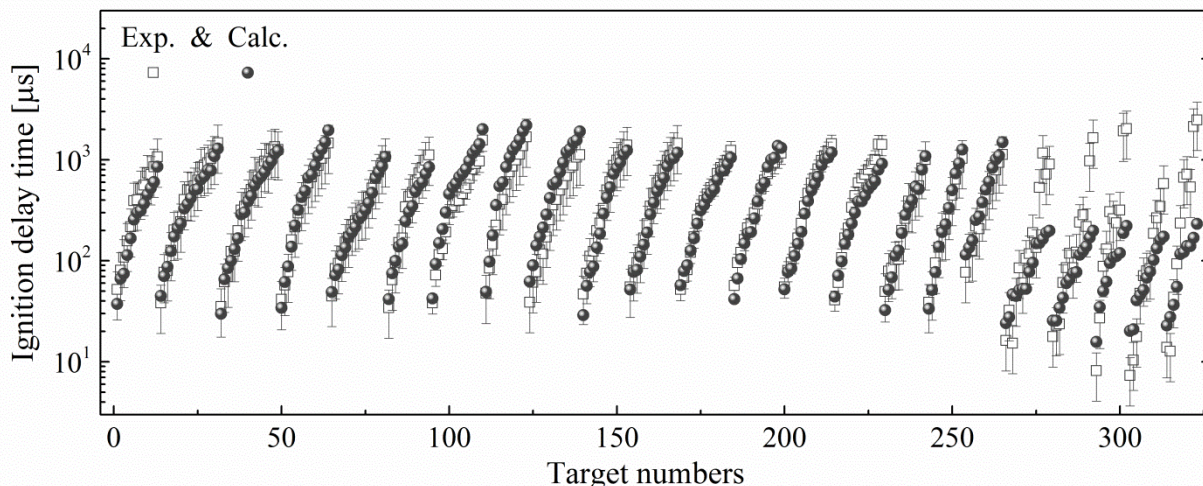


Figure 2 - Comparison between computed models and experimental ignition delay times of $C_3H_4/O_2/Ar$ [4,5]

Laminar flame speed of C_3H_4 /air mixtures

The present mechanism validated on the basis of the experimental data by Davis et al. [6], which studied the oxidation of propyne/(18% O_2 in N_2) mixtures in laminar premixed flames using the counter-flow twin flame configuration. The sensitivity analysis is populated with reactions of hydrogen and C_1 hydrocarbon species, and there are only a few reactions of allene and propargyl that influence laminar flame speed at all stoichiometric conditions. The addition of the reactions (R4)-(R8) to the mechanism lead to nonsignificant change in the laminar flame speed data at lean to rich equivalence ratio. This modification leads to predict the shape of the laminar flame speed curve reasonably well. The results are shown in [15].

Concentration species of $C_3H_4/O_2/Ar$ mixtures

A successful reproduce the ignition delay times of both allene and propyne mixtures and laminar flame speed data for propyne leads to main goal of this study; it is to describe the major and intermediate species formed in flames and to improve the reaction pathways of PAH formation and growth in modelling tools to predict soot precursors formation in allene flame.

The initially validated against species concentration profiles data results show in excellent agreement for major stable species, such as C_3H_4 , O_2 , Ar, H_2 , H_2O , CO, CO_2 in all flames. The model over-predicts the CH_3 and CH_4 mole fractions obtained from [13], but the experimental data observed from [12] accurately reproduced very well, Fig. 3. It can be explained, as it noted from [13], in experimental data obtained from [13] mole fractions of these components no detectable amount in the post-flame region.

Concentration profiles of C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , and C_2H_6 was obtained from [18] and [13]. Mole fraction of C_2H_2 obtained from [13] predicted quite accurately, but experimental data obtained from [18] is over-predicted almost 2 times. The data between each other is not consistent. Lower mole fraction for C_2H_3 is observed with the present model compare the experimental data [13]. The mole fraction profiles for C_2H_4 and C_2H_6 obtained in both experimental data from [13,18] model reproduced in excellent agreement. Figure 4 shows the comparing of the experimental data and modeling results of C_2H_2 and C_2H_4 .

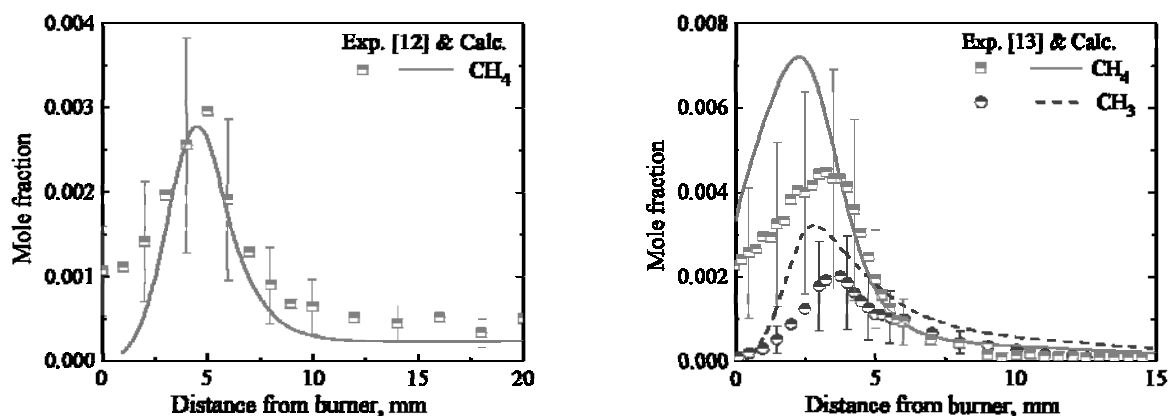


Figure 3 - Experimental (symbol) [12,13] and computed (line) mole fraction profiles of CH_3 and CH_4 in $\text{C}_3\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ flame

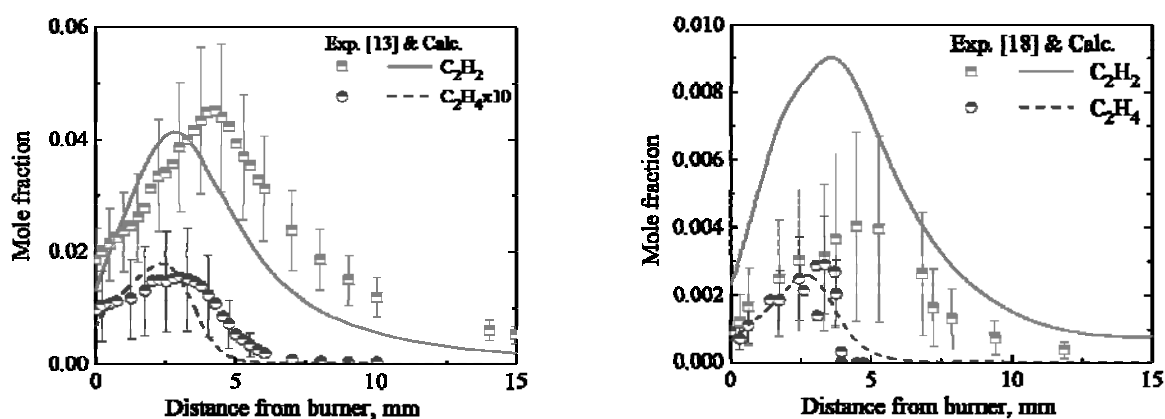


Figure 4 - Experimental (symbol) [13,18] and computed (line) mole fraction profiles of main and intermediate species in $\text{C}_3\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ flame

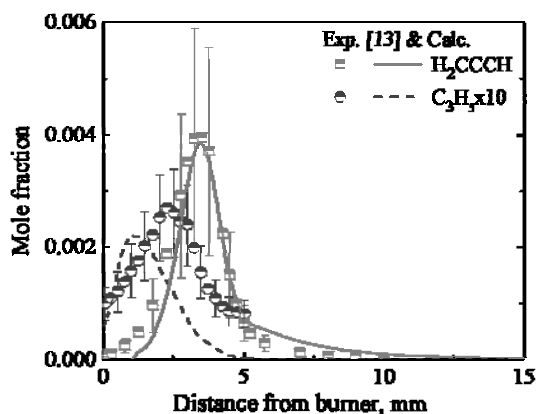


Figure 5 - Mole fraction profiles of H_2CCCH and C_3H_5 in $\text{C}_3\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ flame [13]

Nevertheless, the detection the isomeric composition for C_3 hydrocarbons [13] in allene flame we have only singlet propargylene (HCCCH) as C_3H_2 and allene as C_3H_4 in present model. The first reason is the objective of achieving simplifications and secondly is the indistinguishable behavior of the ignition of allene and propyne. Predicted and experimentally derived mole fractions profiles for radicals C_3H_3 and C_3H_5 are in excellent agreement, Fig. 5. The C_3H_2 mole fractions peak at experiment is 1.00×10^4 , but prediction is 2.25×10^4 . The present model is over-predicted the mole fraction profiles for molecules C_3H_6 and C_3H_8 obtained from [18]. It is the next goals.

The present model reproduced lower mole fractions profiles for C_4H_2 obtained [13] and [12], Fig.6. Mole fractions profiles for C_4H_4 obtained from [13] and [12] is inconsistency, for data obtained from [13] model is under-predicted, but for data from [18] model is over-predicted. Mole fraction profiles for C_4H_5 obtained from [13] are 2.00×10^4 , but prediction is 2 times high. C_4H_8 mole fractions profiles obtained from [18] predicted accurately. The C_5H_5 mole fractions peak at experiment is 1.50×10^4 from [13] but prediction is 7.50×10^5 .

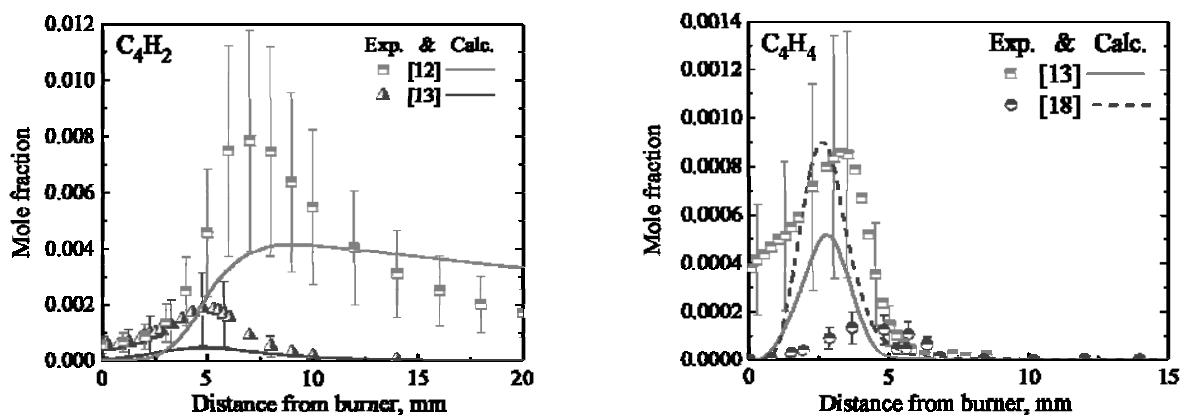


Figure 6 - Experimental (symbol) [12,13,18] and computed (line) mole fraction profiles of C_4H_2 and C_4H_4 in $C_3H_4/O_2/Ar$ flame

Prediction the concentration profiles of benzene is too high for all these three flames. The prediction of benzene profiles is possible after developing the sub-models to propene and propane.

Conclusions

A new detailed kinetic mechanism has been proposed to model the oxidation of allene and their mixtures. The mechanism for allene is derived from recent mechanisms for the oxidation of acetylene and allene and has been successfully validated using experimental results obtained in a shock tube reactor and in laminar flames. The mechanism for the mixture can qualitatively reproduce the evolution of the ignition delay times, laminar flame speed, and species concentration profiles observed. Three more of the missing reactions with propargyl radical, which is not been previously reported in the literature have been added. Addition of these reactions is given possibility reproduced the ignition delay time at lower temperatures. Unfortunately, due to non-availability the experimental data of the oxidation of allene at low-temperature $T > 1000$ K do not impossible to validate the mechanism. The hierarchical structure of present C_3H_4 sub-mechanism will be used for further developing a sub-mechanism for propene that is consistent with the available experimental combustion data for this fuel; then, finally, keeping these mechanisms fixed, find a successful mechanism for propane.

Acknowledgments

The authors would like to many thank Dr. Elke Goos for her calculation the reaction rate coefficients for reactions (R4), (R5) and (R7) using applying group additivity methods.

Funding

The authors are grateful to the German Academic Exchange Service (DAAD) for financial support through the Research Grants for Doctoral Candidates and Young Academic Scientists (2017-2018).

REFERENCE

- [1] Giri BR, Fernandes RX, Bentz T, Hippler H, Olzmann M. (2011) High-temperature kinetics of propyne and allene: Decomposition vs. isomerization, Proceedings of the Combustion Institute, 33:267-272. DOI: 10.1016/j.proci.2010.05.072.
- [2] Vourliotakis G, Malliotakis Z, Keramiotis Ch, Skevis G, Founti MA. (2016) Allene and propyne combustion in premixed flames: a detailed kinetic modeling study, 188: 776-792. DOI: 10.1080/00102202.2016.1138816.
- [3] Weber I, Golka L, Olzmann M. (2017) Thermal decomposition of propene: A shock-tube/H-ARAS and modeling study, Proceedings of the Combustion Institute 36(1):299-306.

- [4] Curran H, Simmie JM, Dagaut P, Voisin D, Cathonnet M. (1996) The ignition and oxidation of allene and propyne: experiments and kinetic modeling, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 26:613-620. DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80267-0.
- [5] Fournet R, Bauge JC, Battin-Leclerc F. (1999) Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene, Int. J. Chem. Kinet., 31:361-379. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31:5<361::AID-KIN6>3.0.CO;2-K.
- [6] Davis SG, Law CK, Wang H. (1998) An experimental and kinetic modeling study of propyne oxidation, Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 27:305-312. DOI: 10.1016/S0082-0784(98)80417-7.
- [7] Faravelli T, Goldaniga A, Zappella L, Ranzi E, Dagaut P, Cathonnet M. (2000) An experimental and kinetic modeling study of propyne and allene oxidation, Proceedings of the Combustion Institute 28:2601-2608. DOI: [10.1016/S0082-0784\(00\)80678-5](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(00)80678-5).
- [8] Petrova MV, Williams FA. (2006) A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion, Combustion and Flame 144:526-544. DOI: [10.1016/j.combustflame.2005.07.016](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.07.016).
- [9] Bastin E, Delfau J-L, Reuillon M, Vovelle C, Warnatz J. (1988) Experimental and computational investigation of the structure of a sooting C₂H₂-O₂-Ar flame, Proceedings of Combustion Institute 22:313-322. DOI: 10.1016/S0082-0784(89)80037-2
- [10] Westmoreland PR, Howard JB, Longwell JP, Dean AM. (1986) Prediction of rate constants for combustion and pyrolysis reactions by bimolecular QRRK, Proceedings of Combustion Institute 32:1971-1979. DOI: 10.1002/aic.690321206.
- [11] Cole JA, Bittner JD, Longwell JP, Howard JB. (1984) Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames, Combustion and Flame 56 (1):51-70. DOI: [10.1016/0010-2180\(84\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(84)90005-1).
- [12] Miller JA, Volponi JV, Pauwels J-F. (1996) The effect of allene addition on the structure of a rich C₂H₂/O₂/Ar flame, Combustion and flame 105:451-461. DOI: [10.1016/0010-2180\(95\)00227-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(95)00227-8).
- [13] Hansen N, Miller JA, Taatjes CA, Wang J, Cool TA, Law ME, Westmoreland PR. (2007) Photoionization mass spectrometric studies and modeling of fuel-rich allene and propyne flames, Proceedings of the Combustion Institute 31:1157-1164. DOI: doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.045.
- [14] Hansen N, Miller JA, Westmoreland PR, Kasper T, Kohse-Höinghaus K. (2009) Isomer-specific combustion chemistry in allene and propyne flames, Combustion and Flame 156:2153-2164. DOI: [10.1016/j.combustflame.2009.07.014](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.07.014).
- [15] Auyelkhanqyzy M, Abbasi M, Slavinskaya N, Mansurov Z. (2017) Reaction mechanism for the oxidation of allene and propyne, Bulletin of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, P.5-12.
- [16] Slavinskaya NA, Chernov V, Starke JH, Mirzayeva A, Abbasi M, Auyelkhanqyzy M. (2017) A modeling study of acetylene oxidation and pyrolysis, Combustion and flame, in press.
- [17] Slavinskaya NA, Riedel U, Dworkin SB, Thomson MJ. (2012) Detailed numerical modeling of PAH formation and growth in non-premixed ethylene and ethane flames, Combustion and Flame 159 (3):979-995. DOI: [10.1016/j.combustflame.2011.10.005](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.10.005).
- [18] Gueniche HA, Glaude PA, Dayma G, Fournet R, Battin-Leclerc F. (2006) Rich methane premixed laminar flames doped with light unsaturated hydrocarbons. I. Allene and propyne, Combustion and Flame 146:620-634. DOI: [10.1016/j.combustflame.2006.07.004](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.07.004).
- [19] Kee RJ, Rupley FM, Miller (1993) JA. Report NSAND89-8009B, Sandia Laboratories Report.
- [20] <http://www.kinetechlab.com/products/chemical-workbench/>
- [21] Ranzi E, Sogaro A, Gaffuri P, Pennati G, Westbrook CK, Pitz WJ. (1994) New comprehensive reaction-mechanism for combustion of hydrocarbon fuels, Combustion and Flame 99:201-211. DOI: [10.1016/0010-2180\(94\)90123-6](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90123-6).
- [22] Ranzi E, Gaffuri P, Faravelli T, Dagaut P, (1995) A wide-range modeling study of n-heptane oxidation, Combustion and Flame 103(1-2): 91-106. DOI: [10.1016/0010-2180\(95\)00091-J](https://doi.org/10.1016/0010-2180(95)00091-J).
- [23] Goos E, Burcat A, Ruscic B. (2017) Extended third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables. <http://burcat.technion.ac.il/dir/>
- [24] Goldsmith CF, Harding LB, Georgievskii YI, Miller JA. (2015) Temperature and Pressure-Dependent Rate Coefficients for the Reaction of Vinyl Radical with Molecular Oxygen, J. Phys. Chem. A 119:7766-7779. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b01088.
- [25] Sharath N, Reddy KJ, Arunan E. (2014) Thermal decomposition of propargyl alcohol: single pulse shock tube experimental and ab initio theoretical study, J. Phys. Chem. A 118:5927-5938. DOI: 10.1021/jp505145j.

М.Әуелханқызы^{1,2}, Н.А.Славинская¹, Т.А. Шабанова³, З.А.Мансуров^{2,3}

¹Жану технологияларының институты, Неміс аэроғарыш орталығы (НАО), Штутгарт, Германия;

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан;

³Жану проблемалар институты, Алматы, Қазақстан

АЛЛЕННІҢ ТОТЫҒУЫН ЖӘНЕ ПИРОЛИЗІН МОДЕЛЬДІК ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Осы мақалада НАО-ның реакциялық механизмі негізінде алленнің тотығуының химиялық реакциялары кеңейтілді және жаңартылды. Реакциялық механизмді тексеру және оңтайландыру үшін соққы түтігінде алынған тұтану уақыты бойынша, ламинарлы жалын жылдамдығы бойынша және компоненттердің концентрацияларының профилдері бойынша алынған эксперименттік деректер қолданылды. Нәтижесінде, алленнің төмен температурада тотығуын сипаттау үшін механизмге жаңадан үш оттегімен байытылған C₃H₃OO, C₃H₂OOH, H₂CCNCO компоненттері және олардың реакциялары енгізілді. Осы компоненттердің

термодинамикалық қасиеттері және $\text{H}_2\text{CCCH}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_3\text{OO}$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{OO}\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_2\text{OOH}$, $\text{C}_3\text{H}_2+\text{HO}_2\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_2\text{OOH}$ реакцияларының жылдамдығының коэффициенттері топтық қосынды әдісі арқылы бағаланды. Ең маңызды реакциялардың жылдамдық коэффициенттері әдеби деректер негізінде қайта қаралды және олардың белгісіздік факторлары статистикалық өңдеу арқылы бағаланды. Өңделген модель әдеби тәжірибелік деректер негізінде қысым 0.03-10 атм, температура 300-2500 К және эквиваленттік қатынасы 0,7-1,7 тең аллен және олардың қоспалары аллен/пропин, аллен/метан және аллен/ацетилен негізінде тексерілді. Алынған модель эксперименттік деректерді жақсы сипаттайды, бірақ тұтану уақыттары бойынша эксперименттік деректер арасында сәйкессіздік бар. Алайда, C_3H_4 тотығуының химиялық реакцияларының кеңейтілуі полиароматты көмірсутектердің (ПАК) концентрацияларының профилдерін толық сипаттауға әкелді.

Тірек сөздер: реакциялық механизм, аллен, тотығу, тұтану, жалын

УДК 541.183; 547.532:542.943; 547.91:542.943

М. Ауелханқызы^{1,2}, Н.А. Славинская¹, Т.А. Шабанова³, З.А. Мансуров^{2,3}

¹Институт Технологий Горения (НАЦ), Штутгарт, Германия;

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

³Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ И ПИРОЛИЗА АЛЛЕНА

Аннотация. Настоящая работа посвящена расширению и улучшению ранее опубликованного подробного механизма реакции DLR для химии окисления аллена. Экспериментальные данные по временам задержек воспламенения полученных в ударных трубах, данные по скоростям ламинарных пламен и профилям концентрации компонентов, полученных в ламинарных пламенах, были использованы для тестирования и оптимизации реакционного механизма. Три окисгенированные компоненты $\text{C}_3\text{H}_3\text{OO}$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{OOH}$, H_2CCCHO и их реакции, которые важны для низкотемпературного окисления, были впервые включены в настоящую модель. Термодинамические свойства этих компонентов и коэффициенты скорости реакции $\text{H}_2\text{CCCH}+\text{O}_2\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_3\text{OO}$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{OO}\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_2\text{OOH}$ и $\text{C}_3\text{H}_2+\text{HO}_2\rightleftharpoons\text{C}_3\text{H}_2\text{OOH}$ были оценены с использованием метода групповой аддитивности. Коэффициенты скорости для наиболее важных реакций были пересмотрены на основе литературных данных и их коэффициенты неопределенности оценивались с использованием статистического метода. Разработанный механизм был подтвержден литературными экспериментальными данными при давлении 0,03-10 атм, температуре 300-2500 К, и при коэффициенте эквивалентности 0,7-1,7 для аллена и его смесей, таких как аллен/пропин, аллен/метан, аллен/ацетилен. Полученная модель удовлетворительно воспроизводит экспериментальные данные, но есть некоторые несогласованность между экспериментальными данными по временам задержек воспламенения. Однако выполненные улучшения в химии окисления C_3H_4 привели к прогрессу в моделировании профилей концентрации полиароматических углеводородов (ПЦАУ).

Ключевые слова: реакционный механизм, аллен, окисление, воспламенение, пламя.

N E W S

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 20 – 24

UDC 66.02.071.7

A.A.Yeshzhanov¹, A.A. Volnenko¹, A.E. Levdanskiy², B.N. Korganbayev¹

¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan;

²Belorussian State Technological University, Minsk, Belarus

e.mail: nii_mm@mail.ru

**TO CALCULATING THE EQUIVALENT DIAMETER
OF A COMBINED REGULAR-SUSPENDED PACKING**

Abstract. Based on the analysis of operation of existing heat and mass transfer apparatus with a stationary packing, there are shown the advantages of apparatus with a tubular packing of regular structure, due to which it is possible to regulate the heat exchange process in the tubular packing directly in the contact zone when feeding the heat transfer fluid to the tubes. Here, the contact occurs through the tubes' walls, and the heat transfer fluid's movement in tubes does not affect the gas-liquid layer structure in the apparatus. Additional advantages are given by introduction into the contact zone of the discrete contact elements (balls, cubes, etc.), which under the operating conditions provide the cleaning of tube space contact zone surfaces, maintain the in-phase operation of vortex interaction and increase the interfacial area.

There has been studied the gas motion through the stationary packing along the winding ducts, formed by packing bodies. In respect to the heat and mass transfer apparatus with a combined regular-suspended packing, there have been derived the equations to determine the specific surface area of the tubular-ball packing, its volume porosity, and also the equation to calculate its equivalent diameter.

There has been done the analysis of the influence of the tubes arrangement pitches in the vertical and radial directions, of the tubes and ball packing diameters on the equivalent diameter value.

Key words: regular packing, vertical pitch, radial pitch, tubes, balls, tubular-ball packing, specific surface area, porosity, equivalent diameter.

Introduction. By now there have been developed a great number of heat and mass transfer apparatus, used for carrying out the processes of absorption, rectification, extraction, cooling of gases and liquids [1-5].

In most cases, because of their design features, the developed apparatus can be used for carrying out only one technological process [6-10] or concurrent processes [11-15]. For example, the absorption of hot gas, containing solid particles. The basic process is absorption, but in parallel to it the heat exchange and the removal of solid particles are carried out. Here there is a regulation of parallel running processes is practically impossible.

The particularity of the developed and studied design of the apparatus with a tubular packing of regular structure [16] is that it enables to regulate the heat exchange process directly in the contact zone during the supply of a heat transfer fluid to the tubes. The contact here occurs through the walls of tubes, and the heat transfer fluid's movement does not affect the structure of the gas-liquid layer in the apparatus.

The disadvantage of the known apparatus is that in carrying out some mass transfer processes (for example, in soda ash production by the ammonia method in the processes of ammonia and carbon dioxide absorption by the sodium chloride solution) there occurs the precipitation of fine solid particles, deposited on the tube bank and walls of the apparatus, resulting in possible clogging of the shell side, causing the disturbances in the in-phase operation and, hence, the considerable reduction in the efficiency of carried out processes [17-19].

To avoid this, it is proposed to introduce into the contact zone the discrete contact elements (balls, cubes, etc.), which under the operating conditions provide the cleaning of tube space contact zone surfaces, maintain the in-phase operation of vortex interaction and increase the interfacial area. [20].

Research methods. To perform the studies, there were used the computer-aided numerical methods.

Research results. The gas moves through the packing along the wind ingducts, formed by packing bodies. The cross-section of these ducts is not constant over the height of the apparatus and, hence, the gas velocity is also a variable value. In the study of packed absorbers the researchers proceed from the average gas velocity, determined by dividing the volumetric gas consumption by the average cross-section of ducts [2].

For packed apparatus with a stationary packing [2] the column cross-section area- $S(\text{m}^2)$, the packing height- H (m) and its free volume- ε . Then the void volume in the packing, i.e. the volume of ducts, along which the gas is moving, is equal to $SH\varepsilon$ (m^3). The average length of ducts (the gas path length) is equal to Hk (here k – the coefficient, taking into account the sinuosity of ducts). The average value of ducts is:

$$S_{\text{кан}} = \frac{S \cdot H \cdot \varepsilon}{H \cdot k} = \frac{S \cdot \varepsilon}{k} \quad (1)$$

The value $\omega = S_{\text{кан}}/S = \varepsilon/k$, equal to the ratio of the average duct cross-section to the column cross-section is called the effective cross-section of the packing [2].

The average gas velocity:

$$w = \frac{V_z}{S_{\text{кан}}} = \frac{V_z}{S \cdot \omega} = \frac{w_0 \cdot k}{\varepsilon}, \quad (2)$$

where $w_0 = V_z/S$ - the gas velocity, referred to the whole cross-section of the column.

Usually it is assumed that $k=1$, then $\omega=\varepsilon$ and equation (2) takes the form:

$$w = \frac{w_0}{\varepsilon} \quad (3)$$

The equivalent packing diameter will be defined as the equivalent diameter of ducts, along which the gas is moving [2]:

$$d_{\text{экв}} = \frac{4\varepsilon}{a_n}, \quad (4)$$

where ε - the volume tric packing porosity; a_n - the specific packing surface area per volume unit of the apparatus.

To derive the equation for equivalent packing diameter with respect to the heat and mass transfer apparatus with a combined regular-suspended packing [17], we will define the components of formula (4).

The specific surface area of a tubular packing is calculated under the formula:

$$a_{mp} = \frac{\pi d_{mp}}{2 \cdot t_p \cdot t_g}, \quad (5)$$

where t_p - the value of tube spacing in the radial direction; t_g - the value of tube spacing in the vertical direction.

The specific surface area of a ball packing will be defined under the formula:

$$a_u = \frac{\pi d_u^2}{2 \cdot t_p \cdot t_g \cdot l} \quad (6)$$

Here l - the size, equivalent to the length of tubes, m. For a ball packing it can be:

$$l = m \cdot d_u \quad (7)$$

Then

$$a_{uu} = \frac{\pi d_{uu}}{2 \cdot m \cdot t_p \cdot t_\epsilon} \quad (8)$$

The specific surface area of a tubular-ball packing will be:

$$a_{обш} = a_{mp} + a_{uu} = \frac{\pi(m \cdot d_{mp} + d_{uu})}{2 \cdot m \cdot t_p \cdot t_\epsilon} \quad (9)$$

The volumetric porosity of a tubular packing can be defined under the formula:

$$\varepsilon_{mp} = 1 - \frac{\pi d_{mp}^2}{2 \cdot t_p \cdot t_\epsilon} \quad (10)$$

To define the volumetric porosity of the ball packing layer, we'll determine the layer volume:

$$V_{cl} = h \cdot \epsilon \cdot l, \quad (11)$$

In this equation:

The relative height - $h = n_1 \cdot d_{uu}$. The number of balls $h/d_{uu} = n_1$;

the relative width - $\epsilon = (t_p + d_{mp}) = n_2 \cdot d_{uu}$. The number of balls $(t_p + d_{mp})/d_{uu} = n_2$;

the relative layer length l .

Substituting the obtained values into equation (11), we'll find:

$$V_{cl} = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot l \cdot \pi \cdot d_{uu}}{6} \quad (12)$$

The volume unit of the apparatus:

$$V_{an} = 2 \cdot t_p \cdot t_\epsilon \cdot l \quad (13)$$

Then the ball packing porosity:

$$\varepsilon_{uu} = 1 - \frac{V_{cl}}{V_{an}} = 1 - \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot \pi \cdot d_{uu}}{12 \cdot t_p \cdot t_\epsilon} \quad (14)$$

The volumetric porosity of a tubular-ball packing:

$$\varepsilon_{обш} = 1 - \left[\frac{\pi \cdot (6 \cdot d_{mp}^2 + n_1 \cdot n_2 \cdot \pi \cdot d_{uu}^2)}{12 \cdot t_p \cdot t_\epsilon} \right] \quad (15)$$

The equivalent diameter of a tubular-ball packing:

$$d_{экв} = \frac{2 \cdot m \cdot [12 \cdot t_p \cdot t_\epsilon - \pi \cdot (6 \cdot d_{mp}^2 + n_1 \cdot n_2 \cdot d_{uu}^2)]}{3 \cdot \pi (m \cdot d_{mp} + d_{uu})} \quad (16)$$

Figures 1 and 2 give the results of calculation under the equations derived.

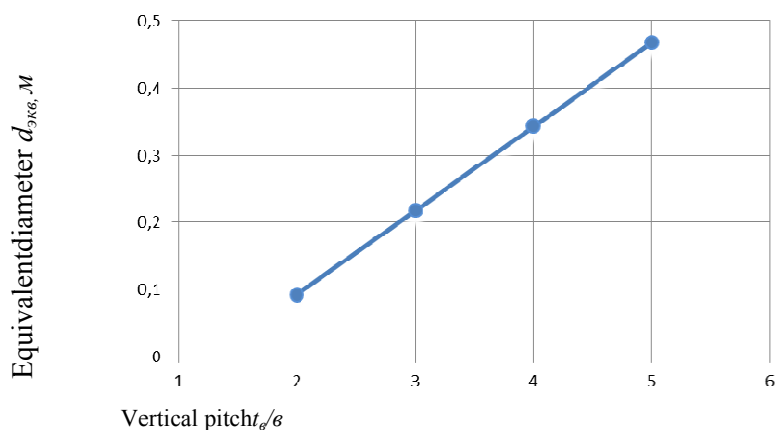


Figure 1 – Dependence of the regular-suspended packing equivalent diameter $d_{экв}$ on the pitches of tube arrangement in the vertical direction t_v / ϵ

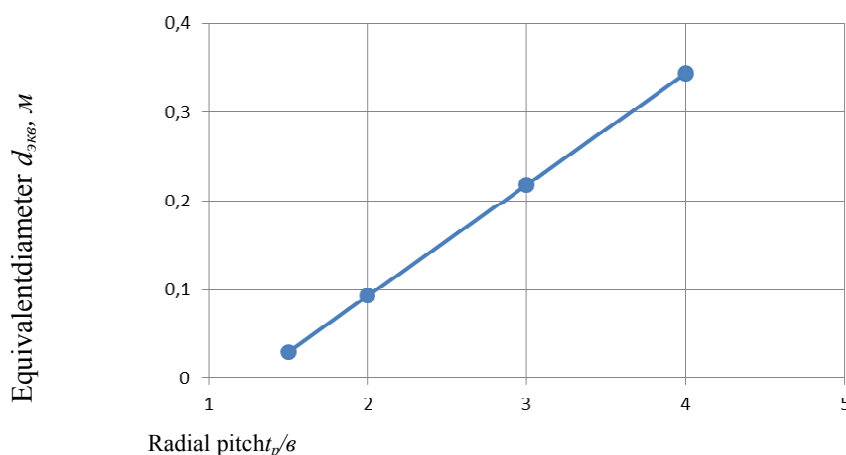


Figure 2 – Dependence of the regular-suspended packing equivalent diameter $d_{экв}$ on the pitches of tube arrangement in the radial direction t_r / ϵ

As it can be seen from Figure 1, when changing the pitches of tube arrangement in the vertical direction t_v/d from 2 to 5, as well as when changing the pitches of tube arrangement in the radial direction t_r/d from 1.5 to 2 (Figure 2), the values of variables $d_{экв}$ increase. It is obvious, since the dependence of the equivalent diameter on the pitches of tube arrangement is directly proportional.

The calculation under equation (16) shows that with the increase in tubes diameter, the equivalent diameter values increase, whereas with the increase in balls diameter, the equivalent diameter values decrease.

Conclusions. There has been studied the gas motion through the stationary packing along the winding ducts, formed by packing bodies. In respect to the heat and mass transfer apparatus with a combined regular-suspended packing, there have been derived the equations to determine the specific surface area of the tubular-ball packing, its volume porosity, and also the equation to calculate its equivalent diameter.

There has been done the analysis of the influence of the tubes arrangement pitches in the vertical and radial directions, of the tubes and ball packing diameters on the equivalent diameter value.

REFERENCES

- [1] Kasatkin A.G. Osnovnyye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii. M.: Khimiya, **1975**. 752 p. ISBN: 5-98535-004-5 (In Russian).
- [2] Ramm V.M. Absorbtsiya gazov. M.: Khimiya, **1976**. 656 p. (In Russian).
- [3] Kafarov V.V. Osnovy massoperedachi. M.: Vyssh. shkola, **1979**. 439 p. (In Russian).
- [4] Dytnerskiy YU.I. Osnovnyye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii. – M.: Khimiya, **1991**. 496 p. ISBN: 5-7245-0133-3 (In Russian).
- [5] Mashiny i apparaty khimicheskikh proizvodstv / Pod red. I.I. Chernobyl'skogo. M.: Mashinostroyeniye, 1975. 454 p. (In Russian).
- [6] Ramm V.M. Absorbtsiya gazov. 2-e izd. pererab. i dop. M.: Himiya, **1976**. 656 p. (In Russian).
- [7] Spravochnik po pyle- i zoloulavlivaniju / M.I. Birger, A.Ju. Val'dberg, B.I. Mjagkov i dr. Pod obshh. red. A.A. Rusanova. M.: Jenergoatomizdat, **1983**. 312 p. (In Russian).
- [8] Val'dberg A.Ju., Kovalevskij Ju.V., Lebedjuk G.K. Mokrye pyleuloviteli udarno-inercionnogo, centrobezhnogo i forsunochnogo dejstvija. M.: CINTI Himneftemash, **1981**. 38 p. (In Russian).
- [9] Dergachev N.F. Mokrye zolouloviteli sistemy VTI. M.: Gosjenergoizdat, **1960**. 96 p. (In Russian).
- [10] Tehnika pyleulavlivanja i ochistki promyshlennykh gazov: Sprav. izd. / Aliev G.M.A. M.: Metallurgija, **1986**. 544 p. ISBN: 5-45825-201-2 (In Russian).
- [11] 55 Absorbtsiya i pyleulavlivanje v proizvodstve mineral'nykh udobrenij / O.S. Kovalev, I.P. Muhlenov, A.F. Tubolkin, O.S. Balabekov i dr.; pod red. I.P. Muhlenova, O.S. Kovaleva. M.: Himiya, **1987**. 208 p. (In Russian).
- [12] Plenochnaja teplo- i massoobmennaja apparatura. (Processy i apparaty himicheskoy i neftehimicheskoy tekhnologii) / Pod red. V.M. Olevskogo. M.: Himiya, **1988**. 240 p. ISBN: 5-7245-0080-9 (In Russian).
- [13] Jordan V. Skrubber Venturi i dezintegrator dlja ohlazhdenija ispol'zuemykh i othodjashhih gazov // Chernye metally. **1966**. №7. P. 399 – 401. (In Russian).
- [14] Sazhin B.S., Tjurin M.P. Jenergosberegajushhie processy i apparaty tekstil'nykh i himicheskikh predpriyatij. M.: MGТУ, **2001**. 239 p. ISBN: 5-02-001540-7 (In Russian).
- [15] Andreev E.I. Raschet teplo - i massoobmena v kontaktnykh apparatah. L.: Jenergoatomizdat, **1985**. 192p. (In Russian).
- [16] Innovatsionnyy patent №30217 Respublika Kazakhstan. MPK B01D 53/20, B01D 47/14. Apparat s nasadkoy dlya teplomassoobmena i pyleulavlivaniya / Volnenko A.A., Balabekov O. S., Sarsenbekuly D., Zhumadullayev D.K., Korganbayev B.N.; zayavitel' i patentoobladatel' YUKGU im.M.Auezova. N 2014/1176.1; zayavl. 09.09.14; opubl. 17.08.15, Byul. N8. 4 p. (In Russian).
- [17] Zaytsev I.D., Tkach G.A., Stoyev N.D. Proizvodstvo sody. M.: Khimiya, **1986**. 312 p. (In Russian).
- [18] Krashennnikov S.A. Tekhnologiya kal'tsinirovannoy sody i ochishchennogo bikarbonata natriya. M.: Vyssh. shkola, **1985**. 287p. (In Russian).
- [19] Krashennnikov S.A., Gref T.S. Tekhnologiya kal'tsinirovannoy sody, shchelochey i glinozema. M.: MKHTI im.D.I. Mendeleyeva, **1988**. 48p. (In Russian).
- [20] Patent na poleznuyu model' №2092 MPK B01D 53/20, 47/14. Apparat s nasadkoy dlya teplomassoobmena i pyleulavlivaniya / Bishimbayev V.K., Volnenko A.A., Yeskendirov M.Z., Protopopov A.V., Zhantasov K.T., Anarbayev A.A. Opubl. 30.03.17, byul. N6. (In Russian).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 25 – 30

UDC 66.02.071.7

D.K. Zhumadullaev¹, A.A. Yeshzhanov¹, A.A. Volnenko¹, A.E. Levdanskiy²¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan;²Belorussian State Technological University, Minsk, Belarus

e.mail: nii_mm@mail.ru

**COMMON APPROACH TO THE CALCULATION
OF HYDRAULIC RESISTANCE OF A TUBE BANK OF CONTACT
AND SURFACE HEAT EXCHANGERS**

Abstract. Heat and mass transfer processes and apparatus are widely used at the enterprises of chemical, oil refining, petrochemical, gas processing, metallurgical, food, chemical-pharmaceutical and energy industries in Kazakhstan, as well as in the agro-industrial complex, building materials production, dust and gas collection systems.

The existing designs are being constantly modernized, with the new ones being created. The known methods of heat and mass transfer intensification are the operating and the design ones. As the research has shown, the most promising method of design intensification is the method, using the laws of vortex interaction of flows. Due to the scientifically substantiated choice of distances between the turbulence creating elements, depending on their shape and size, it is possible to change the phase interaction modes at a constant flow rate or to improve the mass and heat transfer characteristics due to the vortex mixing within a single phase.

There has been done the analysis of the known data on streamlining around the packing elements, arranged along and across the flow, with the calculated dependences given for determination of the vortex interaction degree in the vertical and radial directions. On the basis of the laws of interaction of vortices, being formed during streamlining around regularly arranged packing elements, there has been created a class of apparatus with different types of regular packing.

The established regularities and calculated dependencies have been used in the common approach to the calculation of hydraulic resistance of contact heat and mass transfer and surface heat exchange apparatus.

Key words: regular packing, vortices, vertical pitch, radial pitch, in-phase operation, vortex interaction degree, hydraulic resistance, contact apparatus, surface apparatus.

Introduction. Heat and mass transfer processes and apparatus are widely used at the enterprises of chemical, oil refining, petrochemical, gas processing, metallurgical, food, chemical-pharmaceutical and energy industries in Kazakhstan, as well as in the agro-industrial complex, building materials production, dust and gas collection systems. However, a large variety of applied designs does not always meet the production requirements. One of the main reasons of the idle and unprofitable work is that the technology and technique applied have high material and energy indices. The latter index is of great importance under modern conditions of market economy.

According to [1], when creating the new technique and technology, it is necessary to proceed from the promising directions of scientific and design work in the specific field of knowledge with taking into account the real conditions and requirements to the operation and manufacturing of the design. Besides, when predicting the appearance of the designed object, it is necessary to proceed from the assessment of positive and negative features of the known analogues.

There are two approaches to the heat and mass transfer intensification: the operating and the design ones.

In the first one the key parameter is the flow rate increase. This direction promoted the creation of co-current flow motion apparatus, which has caused the sharp and unjustified increase in energy costs. In recent years in Kazakhstan there are being carried out the studies [2,3] for purposive control of physical and chemical properties of interacting phases to increase the efficiency of heat and mass transfer processes.

The key parameters of the design approach are the contact device's size, shape and arrangement of elements. This direction has been first developed in the scientific school of the South-Kazakhstan State University named after M.O.Auezov. It is based on the scientific discoveries [4,5]. It is a promising method of intensifying the heat and mass transfer and gas-cleaning apparatuses. Thus, it appeared that due to the scientifically substantiated choice of distances between the turbulence creating elements, depending on their shape and size, it is possible to change the phase interaction modes at a constant flow rate. The example of realizing this task is the created class of apparatus with a regular movable packing. Such devices out-perform greatly the widely applied designs of heat and mass transfer apparatus because of low power capacity and high efficiency of the ongoing processes due to the fact that they are based on the principle of creating the in-phase operation of interacting phases.

Research methods. To perform the studies of hydraulic resistance, the method of direct measurement was used, with applying the well-type manometer and the micro manometer.

Research results. Within the work, carried out by us, there have been performed the studies of hydraulic resistance (ΔP) across the tube bank of regular structure, depending on the operating and design parameters, which are compared with the data, received in papers [1,6,7]. Depending on the gas flowrate, there have been determined three hydrodynamic modes: film-dropping, dropping (of a developed turbulence) and splash carrying away modes.

The results of studies of hydraulic resistance, depending on the pitches of tube arrangement in the vertical and radial directions, are given in Figures 1 and 2.

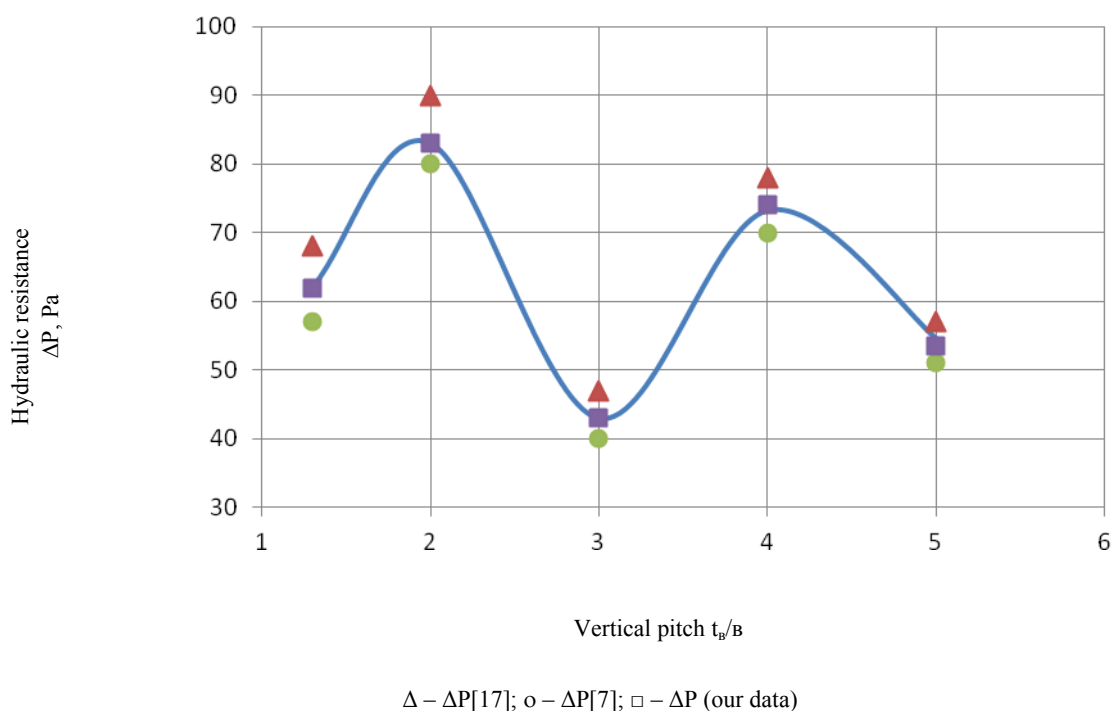


Figure 1 – Dependence of hydraulic resistance ΔP on the pitches of tube arrangement in the vertical direction t_b / ϵ

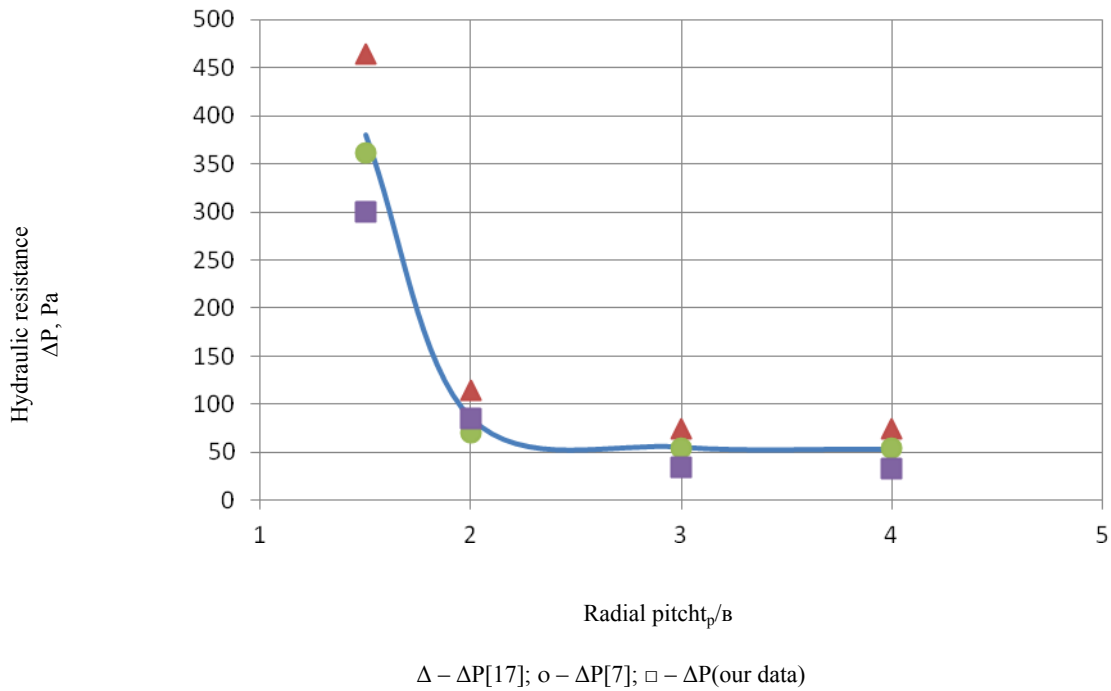


Figure 2 – Dependence of hydraulic resistance ΔP on the pitches of tube arrangement in the radial direction t_p / b

As it can be seen from Figure 1, when changing the pitches of tube arrangement in the vertical direction t_v/d from 2 to 5, the curve has two extrema on $t_v/d=2$ and 4. At other pitch values there is a decrease in the values of ΔP .

When changing the pitches of tube arrangement in the radial direction t_p/d from 1.5 to 2 (Figure 2), the values of hydraulic resistance decrease sharply, and after $t_p/d = 2$ this decrease is not great. The explanation for this is as follows.

In papers [1,8,9-11] the vortex interaction mechanisms have been studied in the layer of a ball packing, prismatic packing elements and plates. It is known that behind the spherical bodies there are formed the toroidal vortices, and their separation occurs symmetrically. Behind the plates, prismatic bodies with a round, square, x-shaped, triangular and other section there is a non-symmetrical separation of vortices. Unlike the vortex trail, generated behind the sphere, having a period of motion, the trace behind the plates and prismatic bodies has additionally a half-period. In the result of this, the packing elements, arranged with a pitch half less than in the symmetrical separation, will form vortices simultaneously.

To determine the degree of interaction of vortices, formed behind the packing elements, arranged along the way of the flow motion with a pitch t_v , there is derived an equation [1,8]:

$$\theta_v = 0,85 + 0,15 \sin \left[\frac{\pi}{2} \left(4 \frac{t_v \cdot S \ell}{m_k \cdot \epsilon} + 1 \right) \right]. \tag{1}$$

By processing the results of studies of hydrodynamic parameters and the analysis of data, presented in papers [1,8,12-14], we have derived the equations to determine m_k :

$$m_k = c(1 - e^{-t_v/b}), \tag{2}$$

where c – the coefficient, found by the processing of experimental data of hydrodynamic and mass transfer characteristics (for example, for balls $c=0,868$; cylinders $c=0,487$; rotating plate elements of a round shape $c=0,54$, of a square shape $c=0,326$).

The Strouhal number $S\ell$, include dinto equation (1), set supa close relationship between the vortex separation frequency f , flow rate W_{Γ} and body width b , and within a certain range of Reynolds numbers it is a constant value, depending only on the geometric shape of the streamlined body. For balls $S\ell = 0,183$, for cylinders $S\ell = 0,2$, for plates $S\ell = 0,137 \div 0,157$.

The importance of considering the influence of the pitch of the stream lined solid bodies' arrangement nearby across the streamlined flow (t_p) is marked in papers [1,8,11,15,16]. Inpaper [5] there is determined a certain critic al distance between solid bodies, the excess of which results in the formation of vortices with a frequency, depending on the characteristic size of streamlined bodies. The arrangement of solid bodies at adistance less than the critical one results in the fact that the vortex separation frequency is determined not by the size of streamlined bodies, but by the size of a clearance, formed by the elements, adjacent in the transverse direction. The smaller the gap, the greater the frequency of vortex formation and separation. The growing number of vortices, generated with small clearance values causes the considerable consumption of flow energy.

According to [5,8], the bodies, arrange dinoneline, perpendicularly to the streamlined flow, initiate the generation of vortices of the size λ . Forthebodies, arranged discretely inoneline, perpendicularly to the streamlined flow, there are possible two cases: in the first one the size and frequencyof vortices are determined by the body's width ($att_p \geq 2d_p, \lambda = d_p$), while in the second one - by the size of clearance between the bodies ($att_p < 2d_p, \lambda = t_p - d_p$).

From the condition of parallel vertical jets interaction nit follows that the coefficient, characterizing the degree of vortex interaction in the radial direction, with taking into account the change in the vortex formation frequency, θ_p can be determined by the formula:

$$\theta_p = \frac{t_p - \lambda}{t_p - d_p} \quad (3)$$

Among the devices with regular arragemen to packing elements there searchers' attention is attracted by the apparatus with a tubular packing. The particularity of the developed and studied design of the apparatus with a tubular packing of regular structure is that it enables to regulate the heat exchange process directly in the contact zone during the supply of a heat transfer fluid to the tubes. The contac the reoccurs through the walls of tubes, and the heat transfer fluid's movement does not affect the composition of the gas-liquid layer in the apparatus.

The apparatus with a tubular packing of regular structure belongs to a large group of direct contact type heat exchange apparatuses.

The flow pressure losses, spent by formation and interaction of vortices in the apparatus tube bank, by change of the gas flow direction, by friction of gas on the surface of packing elements and the liquid film, can be calculated by the following dependence [1,6,7,8]:

$$\Delta P_L = \xi_L \cdot \frac{H}{t_g} \cdot \frac{\rho_{\Gamma} W_{\Gamma}^2}{2\varepsilon_0^2}, \quad (4)$$

where H – the packing height, m; ρ_{Γ} - the gas density, kg/m^3 ; W_{Γ} – the gas velocity, m/s; ξ_L - there sistance coefficient, taking into account the pressure losses by vortex interaction in the vertical and radial directions, by friction of gas on the surface of packing elements and the liquid film; ε_0 - the porosity of the packing line

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{d}{t_p} \quad (5)$$

By processing the experimental data ΔP_L [6,7,17] there have been derived the almost identical calculated dependences to determine the coefficients ξ_L :

$$\xi_L = 0,25 \cdot \theta_g \cdot \theta_p \cdot Re_{ж}^{0,1}, \quad (6)$$

In formula (6) $Re_{ж}$ – the Reynolds number:

$$Re_{ж} = \frac{U_{ж} \cdot d_{эКВ}}{\nu_{ж}}, \quad (7)$$

where $U_{ж} = L/3600$ – the fluid velocity, m/s; $\nu_{ж}$ – the coefficient of kinematic fluid viscosity, m^2/s ; L – the spraying density, $m^3/m^2 \cdot h$; $d_{эКВ}$ – the equivalent packing diameter, m.

To calculate the pressure loss by friction on the shell sides of the surface heat exchanger, the equations that take into account the design and regime parameters are proposed in [18-20]. We have derived the equation, structurally similar to equation (4):

$$\Delta p_{HT} = \lambda_{TP} \cdot \frac{D}{t_B} \cdot \frac{\rho_{ж} \cdot W_{HT}^2}{2} \quad (8)$$

Here D – the apparatus inner diameter, m; t_B – the tubes arrangement pitch along the way of a moving flow.

To calculate the coefficient λ_{TP} , we have derived the equation, taking into account the vortex interaction degree when streamlining the tubes along the way of and across the moving flow:

$$\lambda_{TP} = 2,275 \cdot \theta_B \cdot \theta_P \cdot Re^{-0,2} \quad (9)$$

Coefficients θ_B and θ_P in the equation are calculated by formulae (1) and (3).

Conclusions. There are described and experimentally proved the interaction mechanisms of vortices, formed behind the tubes in the vertical and radial directions. There is shown the presence of in-phase modes, when changing the vertical pitches, as well as the importance of the critical pitch in the radial direction, differentiating the two mechanisms of vortex formation.

With using the common approach, there are derived the equations for calculation of hydraulic resistance of contact and surface apparatus, with taking into account the vortex interaction degree.

REFERENCES

- [1] Volnenko A.A. Nauchnyye osnovy razrabotki i rascheta vikhrevykh massoobmenykh i pyleulavlivayushchikh apparatov. Dis.... dok.tekhn.nauk. Shymkent, **1999**. 300 p. (In Russian).
- [2] Brener A.M. Konvektivnyy teplomassoperenos pri dvizhenii zhidkosti v kanalakh i plenochnoy kondensatsii para v usloviyakh bol'shikh gradiyentov temperatury v khimicheskikh apparatakh. Dis....dokt.tekhn.nauk. Chimkent, **1993**. 350 p.(In Russian).
- [3] Tashimov L. Konvektivnyy teplo- i massoobmen v plenochnykh protsessakh khimicheskoy tekhnologii /Voprosy modelirovaniya i ustoychivosti/. Almaty: Bilim. **1999**. 200 p. (In Russian).
- [4] Balabekov O.S., Petin V.F. Zakonomernost' vzaimodeystviya vikhrey, vznikayushchikh pri otryvnom obtekanii potokom gaza ili zhidkosti diskretno raspolozhennykh vdol' nego tel /Diplom №144 na otkrytiye. M. **2000**. (In Russian).
- [5] Balabekov O.S., Volnenko A.A., Praliyev S., Korganbayev B.N., Balabekova M.O., Viktorov S.V. Zakonomernost' formirovaniya parallel'no dvizhushchikhsya vikhrevykh struy pri techenii potoka gaza ili zhidkosti cherez sistemu poperek k nemu raspolozhennykh diskretnykh istochnikov. Svidetel'stvo o nauchnom otkrytii №269. Mezhdunarodnaya assotsiatsiya avtorov nauchnykh otkrytiy, M.**2004**.(In Russian).
- [6] Bekibayev N.S. Nauchnyye osnovy sopryazhennykh teplo- i massoobmennykh protsessov v sinfazno-vikhrevykh apparatakh: dis. ... dokt. tekhn. nauk. Shymkent. **2008**. 240 p.(In Russian).
- [7] Serikuly ZH. Razrabotka i raschet teplomassoobmennykh apparatov s podvizhnoy nasadkoy s uchedom masshtabnogo perekhoda: dis. ... doktora PhD. Shymkent. **2015**. 141 p.(In Russian).

- [8] Raschet i konstruirovaniye teplomassoobmennyykh i pyleulavlivayushchikh apparatov s podvizhnoy i regulyarnoy nasadkoy /Balabekov O.S., Volnenko A.A. Shymkent, **2015**. 184 p.(In Russian)
- [9] Mustafina A.I. Gidrodinamika i massoobmen v aparate s regulyarnoy podvizhnoy plastinchatoy nasadkoy v shirokom diapazone nagruzok po zhidkosti. Dis. ... kand. tekhn. nauk. M., **1989**. 180 p.(In Russian).
- [10] Balabekov O.S., Volnenko A.A., Sermanizov S.S., Musin N.A. Printsipial'nyye osnovy razrabotki teploobmennogo oborudovaniya s uchedom zakonomernostey vikhreobrazovaniya // Sovremennyye mashiny i apparaty khimicheskikh proizvodstv: Sb. tez. dokl. IV Vses. nauchn. konf. Chimkent, **1988**, V.2. P.3–5. (In Russian).
- [11] Petin V.F. Razrabotka i modelirovaniye massoobmennogo apparata s regulyarnoy podvizhnoy nasadkoy na osnove impul'snogo vzaimodeystviya faz. Dis. ... kand. tekhn. nauk. M., **1982**. 241 p.(In Russian).
- [12] Perri Dzhon G. Spravochnik inzhener-khimika. L.: Khimiya, Leningr. otd-niye, **1969**. T.1. 639 p. (In Russian).
- [13] Fage A. Johansen, F.C. On the flow of air behind an inclined flat plate of infinite span // Proc. Roy. Soc. London A, **1927**. V.1.116 p.(inEng).
- [14] Novak J., Svuss Csc. Vstahy mezi souřinitelem odporu a strouhalovým řislem teles // Strojirenstvi. **1978**. T.28. N5. P.282–287. (in Eng).
- [15] Ramatullayeva L.I., Volnenko A.A., Khusanov ZH.Ye., Petin V.F. Mekhanizm vzaimodeystviya vikhrey v sloye regulyarnyykh konicheskikh plastinchatyykh elementov // Tr. Mezhd. nauch. konf. «Aktual'nyye problemy nauki i obrazovaniya v sovremennykh usloviyakh». Shymkent: YUKGI im. M.Saparbayeva, **2008**. P. 132-135. (In Russian).
- [16] Bekibayev N.S., Volnenko A.A., Ramatullayeva L.I. Mekhanizm vzaimodeystviya vikhrey pri obtekanií diskretno raspolozhennykh tsilindricheskikh tel //Nauka i obrazovaniye Yuzhnogo Kazakhstana. **2007**. N5-6 (64-65). P. 146-150.(In Russian).
- [17] Sarsenbekuly D. Metodologiya rascheta i proyektirovaniya apparatov s trubchatoy nasadkoy regulyarnoy struktury: dis. ... doktora PhD. Shymkent. **2017**. 143 p.(In Russian).
- [18] Dytnerskiy Ju.I. Osnovnyye processy i apparaty himicheskoy tehnologii. M.: Himija, **1991**. 496 p.(In Russian).
- [19] Mashiny i apparaty himicheskikh proizvodstv / Pod red. I.I. Chernobyl'skogo. M.: Mashinostroenie, **1975**. 454 p. (In Russian).
- [20] Mashiny i apparaty himicheskikh proizvodstv: Primery i zadachi. /I.V.Domanskiy, V.P.Isakov, G.M.Ostrovskiy i dr.; Pod obshh. red. V.N. Sokolova. L.: Mashinostroenie, **1982**. 384 p. (In Russian).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 31 – 37

B.E. Savdenbekova¹, A.K. Ospanova¹, N.F.Uvarov²¹Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan;²Novosibirsk state technical university, Novosibirsk, Russia
balzhan.savdenbekova@gmail.com; ospanova_a@mail.ru**APPLICATION OF THE MULTILAYER ASSEMBLY (LBL) METHOD
IN ENGINEERING TECHNOLOGIES FOR OBTAINING PERSPECTIVE
COMPOSITE MATERIALS WITH PURPOSE PROPERTIES**

Abstract. This report provides an overview of the use of the multilayer assembly method to obtain a new type of composite materials with physical-chemical and chemical-biological properties. Polyelectrolyte multilayer (PEM) technology alone covers the entire widespread spectrum of functionalization possibilities. The method is based on the adsorption of successively alternating oppositely charged macromolecules and makes it possible to obtain ultrathin films of a given thickness and composition from a large number of diverse systems on a charged surface of any geometry both in air and at room temperature, illustrating the large versatility of the PEM technology.

Key words: composite materials, ultrathin films, multilayer assembly method.

Nowadays potentially promising scientific direction from the point of view of theory and practice to date is the creation of composite materials with purposeful optical, electrical, biochemical and many other useful properties. A special place among them belongs to thin polymer films exhibiting catalytic, magnetic, antibacterial, biosensory, electrochromic and photoluminescent properties.

In [1], the author describes several methods for obtaining such thin films: deposition on a rotating disk substrate, thermal deposition, chemical assembly, Langmuir-Blodgett method, layer-by-layer deposition of polyions. Depending on the method of obtaining, thin films differ in their physicochemical characteristics, such as the quality of the applied coating, roughness, stability, thickness, arrangement of molecules and have various practical applications [2].

One of the cheapest and easiest ways to obtain such films is the multilayer assembly method, the so-called layer-by-layer method, which attracts the attention of many researchers in connection with the formation of uniform organized surface coatings with controlled thickness and roughness [1]. This method is based on the adsorption of successively alternating oppositely charged macromolecules and makes it possible to obtain ultrathin films of a given thickness and composition from a large number of diverse systems, moreover, the assembly can be performed on a charged surface of any geometry both in air and at room temperature.

At present, many polymeric materials are used by researchers to obtain multilayers, beginning with biopolymers such as proteins [3] or DNA [4], as well as inorganic substances such as clays, microcapsules, colloidal particles and even biological cells [5].

Until recently, it was believed that the bond in the layers of such films is mainly electrostatic. Later it was found that the bonds can also be provided by hydrogen [6], hydrophobic and other forms of interaction [7-9].

There are two main types of growth of such polymer films [10]: linear and exponential. The linear dependence of the thickness (optical density) on the number of layers is explained by the constant amount of polyelectrolyte adsorbed at each stage of bilayer production. Several models have been proposed to substantiate the exponential growth.

The authors of [11] explain the growth pattern of the film roughness, which increases with the number of deposited layers. Macromolecules adsorbed to the initial layers are strongly attracted to the surface, resulting in a smooth configuration. With an increase in the number of deposited layers, the effect

of the substrate decreases, and polyelectrolyte molecules begin to adsorb in a more coil-like (entangled) state, increasing the surface area of the film. In this connection, a greater number of macromolecules can be adsorbed at subsequent stages of the obtaining of multilayers. Another less common explanation of nonlinearity is based on the diffusion of free polyelectrolyte chains in multilayers upon adsorption [12-13].

In addition to polymer molecules, low-molecular compounds, for example, dyes, can participate in the multilayer assembly method, which makes the method more universal in terms of creating thin polyelectrolyte multilayers (PEMS) with the desired useful properties [14-15]. The assembly of films containing dyes can be attractive when studying their electrochromic and optical properties. For example, in a number of works phthalocyanine dyes exhibit good optical properties [16] and optical memory [17], so that the electrochromism of dyes of this class can be used to create materials of a new generation.

In [12] the films were obtained from poly (vinyl alcohol) (PVA) with hydrophobic polymers - polymethylmethacrylate, polystyrene, poly-D, L-lactide, polydimethylsiloxane. As is known, PVA is insoluble in organic matter, while other components are insoluble in water. During the assembly process, the intermediate drying of the film proved to be an important factor: PVA adsorbed on the surface of the plate becomes insoluble in the aqueous solution due to the formation of hydrogen bonds between hydroxyl groups and, possibly, water molecules.

The authors of [13], when obtaining films from organosoluble polymers, confirm the necessity of drying (in contrast to the usual electrostatic assembly) and for other systems, where the chemistry of the formation of films is also due to hydrophobic interactions and hydrogen bonds.

Metal-containing polyelectrolyte multilayers have been widely studied and found application in the manufacture of polyelectrolyte membranes, in the creation and obtaining of nanoparticles, electronic and optical materials, and in the preparation of nanoscale capsules for the controlled delivery of biologically active compounds. One of the most important features of multilayers is their selective permeability for various substances. The permeability of a multilayer film depends on the thickness of the layer, its porosity, the structure, the chemical composition of the composition and the size of the penetrant. The authors of [18] established that such films are impenetrable for macromolecules of large molecular weight and size, but they are completely permeable to small polar molecules.

Tiake et al. [19] showed that PEMS can serve as a multifunctional membrane and can be used to soften and distil the sea water. They obtained ultra-thin membranes by the LbL method by applying various polymer compounds such as polyelectrolytes, calixarenes, hexacyanoferrate metal salts and Berlin azure. It has been shown that polyelectrolyte multilayers can be used as nanofilters, molecular and ionic sieves for the size-selective separation of neutral and charged aromatic compounds. Specific interaction in such polymeric compositions goes by the guest-host mechanism, which transmits ions with hybrid membranes from p-sulfonato-calixarenes and cationic polyelectrolytes. Membranes have a high selectivity to various metal ions and can find application in various innovative technologies for separation of ions of different nature. The authors also demonstrated the possibility of obtaining purely inorganic membranes from Berlin azure and similar metal salts by successive adsorption of cations of transition metals and hexacyanoferrate of the anion. Thanks to the porous structure of the Berlin azure, the membranes can be used as an ion filter capable of separating, for example, cesium ions from sodium ions.

The authors of [20] used complexes of transition metals with polyelectrolytes to control the charge density in PEMS films for the obtaining of ion-selective membranes. The method of alternative deposition of oppositely charged polyelectrolytes on a porous carrier obtained ultra-thin ion-selective membranes. Cu^{2+} ions were used as a nucleus in PAK/PAA membranes to control the charge density and, therefore, to increase the selectivity of anion transfer. Alternative deposition of PAA, partially bound to complexes with Cu^{2+} and PAA on a porous aluminum carrier followed by removal of copper ions and deprotonation, allowed the formation of $-\text{COO}^-$ positions in these films. A comparative analysis of two membranes obtained under identical conditions showed that the Cu^{2+} -containing PAA/PAA membrane has four times the selectivity for $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ transfer as compared to the conventional PAA/PAA membrane.

In paper [21], the LbL method was used to incorporate ZnO nanoparticles into multilayer polymer films from the polymer matrix PDDA-PSS on a quartz plate. A multilayer film containing ZnO nanoparticles was prepared by multiple adsorption of zinc nitrate and subsequent precipitation with ammonium hydroxide. UV-Visible spectroscopy studies indicate the regular growth of ZnO nanoparticles.

The authors have shown that by changing the number of precipitation cycles, can control the morphology of nanoparticles. Increasing the number of cycles of precipitation of zinc oxide on the film (PDDA/PSS) 3.5 to 6, the authors succeeded in obtaining crystalline nanoparticles with better morphology and with a diameter of 20 to 60 nm. A further increase in the number of cycles of precipitation of the reaction to 8 showed that most of the particles grew in a one-dimensional direction, forming nanostructures, and the particle sizes remained practically unchanged. Changes in the number of bilayers also turned out to affect the morphology of the particles. So, for example, with an increase in the number of PDDA-PSS bilayers to 5.5, the results differ from data on a film with 3.5 bilayers PDDA-PSS. After four cycles of precipitation, the particles remain dispersed in the matrix. However, with a further increase in the number of cycles of the precipitation reaction to 8, the growth of individual particles in chips of crystals is not observed.

Thus, the multilayer assembly method, being one of the simplest and cheapest, makes it possible to obtain thin films from a large number of different systems, which can potentially have unique properties. Interesting work in this regard was proposed by Wang and Lee [22] in which they obtained nanoscale Pd catalysts attached to magnetic ferrite nanoparticles by LbL films and investigated the relationship between the structure of these hybrid nanocomposites and their catalytic activity in the hydrogenation of olefinic alcohols. To obtain nanoscale palladium catalysts, polyacrylic acid and polyethyleneimine-Pd (II) complex (PEI-Pd (II)) were applied on the surface of magnetic nanoparticles (CoFe_2O_4 , average size = 20 nm), followed by reduction of Pd (II) with sodium borohydride to Pd (0). Based on the results of studies of the catalytic activity of these hybrid core-shells of nanocomposites with different numbers of bilayers for hydrogenation of olefinic alcohols, it was concluded that palladium nanoparticles act as a catalyst only in the upper layers, probably because of the difficulty of diffusion of olefinic alcohol molecules into the crosslinked multilayered film. In this case, the catalyst is easily separated from the reaction mixture by an external magnetic field and can be reused.

Makanas and others created a catalytic reactor by modifying microfiltration membranes from hollow fibers by LbL adsorption of polyelectrolytes and stabilization by metal nanoparticles [23].

As the results of these studies have shown, metallic nanoparticles have unique physico-chemical and catalytic properties, unlike conventional microfiltration membranes. For this purpose, the authors synthesized metal nanoparticles stabilized by polymer inside functional polymeric membranes. For this purpose, polymeric matrices with functional groups (for example, containing sulfonic acids) were used, which primarily bind the nanoparticles and create the conditions for the growth of metal particles within the polymer matrix. Two different strategies were used in the work. First, polyether sulfone microfiltration hollow fibers were modified with polyelectrolyte multilayers. Subsequently, the polysulfone ultrafiltration membranes underwent UV photocoupling, using p-styrene sodium sulfonate as vinyl monomers. The catalytic properties of the fibers were tested by a model reaction-reduction of p-nitrophenol in the presence of sodium borohydride and a metal catalyst, which is widely used to evaluate new catalysts for reactions in the aqueous phase. The use of such catalysts could lead to the abandonment of many costly catalysts, such as platinum, palladium and others. However, the use of catalysts of this type is not entirely limited to this particular field of application. Synthesis of new metal-polymer ligand-type catalysts in polyelectrolyte multilayer films deposited on solid carriers also opens up a huge field of application, ranging from simple exchange reactions in inorganic and organic technology to sophisticated processes in biotechnology.

In modern biotechnology, various methods of obtaining nanocapsules are used. Among them recently use the method of encapsulation of medicinal substances using LbL technology, successively applying polyelectrolytes to a special substrate. The capsules obtained in this way with a very small size and an ultrathin wall suggest great prospects for their use in pharmaceuticals. The main advantage of such multilayer nanocapsules is the ability to vary the wall of thickness and diameter, using various polyelectrolytes and different combinations and the nature of the solvents, as well as the growth conditions of the polylayers. Depending on the type of polyelectrolyte, when applying layers, the driving force can be due to electrostatic bonding, or due to the hydrogen bond.

In medical practice, there is a method for obtaining nanocapsules based on the nature of hydrogen bonds. In particular, Kumar et al. propose the obtaining of a capsule by the complexation of polyacrylic acid with non-ionized polyvinylpyrrolidone in an aqueous solution [24]. The complex is formed in acidic

medium at pH 2 and is destroyed in alkaline at pH 7. The properties of such hydrogen-bound films are well described in the work of Sukhishvili et al. [25].

In Kumar's work, the anti-tuberculosis drug rifampicin is loaded into multilayer capsules, several microns in size at pH 2. At 37 °C and pH 7.4, the drug is released almost 90 %. Carrying out experiments *in vivo* and *in vitro*, it was found that encapsulated and free drugs have the same effect.

Zhao and others have automatically loaded nanocapsules from biocompatible and biodegradable polymers like chitosan and alginate [26]. Calcium carbonate microparticles containing carboxymethylcellulose with a porous structure were used as a backing core for the obtaining of hollow capsules. The multilayers obtained in this way were crosslinked with a solution of glutaraldehyde at room temperature. The CaCO₃ particles were dissolved in a solution of sodium ethylenediaminetetraacetate. The obtained hollow microcapsules were immersed in a solution of the antitumor drug dexamethasone.

The potential for the use of polyelectrolyte multilayers for biomedical purposes has been discussed in reviews [27-28]. Very often, clay particles are used as one of the constituents of LbL films [29]. LbL films were obtained by the authors from positively charged polyelectrolytes, such as polydiallyl dimethyl ammonium chloride, polyallylamine hydrochloride, polyethyleneimine and copolymers containing quaternary acrylic ammonium monomers. The components were applied in a certain sequence to negatively charged clay particles, and it was found that after the application of each layer of the surface, the charge varies from positive to negative, and vice versa.

Hybrid organo-inorganic nanocomposites based on polymers and clayey plates enable the preparation of advanced materials with new applied properties in pharmacy [30] for the obtaining of nanocapsules with controlled release of drugs, biosensors [31], as well as for the obtaining of fireproof materials [32] for fuel cells.

Thus, the use of the LbL method in modern nanotechnologies implies great potential in the field of obtaining new multifunctional polymer compositions with the necessary physico-chemical and medical-biological properties and have a great future especially in medicine.

Modern medicine in medical practice faces such negative problems as inflammatory processes, the treatment of which requires great moral and material costs. Most often, inflammatory processes occur against the background of hospital infections in traumatology, dentistry, surgical operations, etc. [33-36]. Hospital-acquired infections are often the result of bacterial colonization of biomedical products and their devices. If colonization of the medical implant with bacteria occurs, it is often necessary to change it, which leads to an increased incidence of patients and an increased cost of treatment for the health care system not only in Kazakhstan but also in other countries. The high cost and high death rate of patients associated with hospital-acquired infections led to the need to conduct research in the development of conditions for obtaining antibacterial coatings for biomedical implants, bandages and sutures.

Timely prevention of the consequences of such processes can be solved using various antibacterial and anti-inflammatory techniques at the initial stage of treatment. In this regard, modern medicine is keen to develop optimal conditions for the obtaining of multifunctional antibacterial and anti-inflammatory nanomaterials and nanocoats for medical and biological purposes, for which the use of the multilayer assembly method will help solve important theoretical and applied problems.

One of the most promising varieties of antibacterial coatings in scientific and applied terms is thin polymer films that release biological active substances in response to the appearance of bacteria. In this respect, scientific achievements of US scientists have made great strides. For example, the results of US Pat. № 5520664 ("Catheter with a surface permanently emitting antimicrobial agents"), US Pat. № 6261271 ("Medical devices with anti-infectious and antithrombogenic agents"), US Pat. № 5902283 ("Impregnated with Antibacterial Drugs Catheters and Other Medical Implants") have significant theoretical and applied achievements in this field. In [37] reported the conduct of infection-prophylactic coatings on silicone urinary catheters. The catheter surface was first sonochemically treated in a nanosphere to improve its antibacterial potential, then combined with a polyanion with hyaluronic acid (HA) to create a step-by-step construction on silicone surfaces using the multilayer assembly method. The antibacterial effect of the multilayers of the aminocellulose nanosphere was 40 % higher than that of the coatings based on the aminocellulose solution. To prevent the formation of a biofilm of bacteria, 5 hyaluronic acid/aminocellulose nanoferrous bilayers were sufficient. Currently, a number of researchers are trying to solve this problem by applying coatings with various antibiotics or silver deposition on the implant surface [38]. The authors [39] developed a method for obtaining silver antibacterial coating of

medical implants (Patent of the Russian Federation № 2536293, IPC A61L 27/30, A61C 8/00, published on 20.12.2014, bulletin № 35). The method consists in the electrochemical coating of the surface of the implant with silver ions, which have an antimicrobial effect. The cathode material and the anode material are connected to each other in a conductive manner and form a plurality of local electrochemical cells, thereby increasing the antimicrobial effect of the coating. In [40] work describes a method for the obtaining of an antimicrobial coating based on silver in the manufacture of interstitial endoprostheses on a titanium base (Patent of the Russian Federation № 2504349, IPC A61F 2/30, A61K 33/06, A61P 31/04, C23C 4/12, published on 20.01.2014, bulletin № 2). For this, a certain preparation of the silver-containing solution, the implant surface and the formation of the coating itself is carried out. Preliminary preparation of the surface of the implant is carried out by blasting the surface with powder of electrocorundum under pressure. The coating is formed by plasma spraying first of a titanium sub-layer, then a silver-containing hydroxyapatite powder. Such implants exhibit good and long-lasting antibacterial activity. In [41] work, a method for coating with an antibacterial effect on a medical device was carried out on the basis of a high molecular weight compound (Patent of the Republic of Belarus № 13256, IPC C08J 7/00, A61L 27/00, A61L 29/00, published on 30.06.2010). The antibacterial agent is layerwise deposited on the surface of the article by a physicochemical method. In all the above methods, surface activation is rather complex and expensive. Using the same multilayer assembly method is more economical and environmentally beneficial. In this regard, modern innovative nano technologies use this method to obtain antibacterial and anti-inflammatory nano coatings not only for biomedical products, but also dressings. Modern bandage materials contain various active compounds that are useful for wound healing [42]. Dressings can be made by multilayer assembly in such a way that biologically active ingredients such as antimicrobial, antibacterial and anti-inflammatory agents of prolonged action are adsorbed and fixed on the surface of nanocoatings, which greatly facilitates the healing of wounds.

For example, magnetic nanoparticles Fe_3O_4 (NPs) were used in Ref. [43] to improve the mechanical and antibacterial properties of composite nanofibrous films (membranes) based on chitosan (CS) and gelatin (GE). The authors found that the inhibitory zones of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were significantly expanded by the addition of Fe_3O_4 . In general, membranes made of Fe_3O_4 /CS/GE composite nanofibers with individual mechanical and antibacterial properties are a promising material for wound dressing.

Wound healing is a long and painful biological process and the ideal wound dressing should be able to absorb excess exudate, maintain a wound layer moist, provide adequate gas exchange and act as a mechanically strong barrier to the environment and have excellent antimicrobial properties to prevent wound infection and speed up the process healing. Analysis of the authors' studies [44, 45, 46] showed that dressings with silver nanocoating have antiseptic, antimicrobial and anti-inflammatory properties when applied even to chronic diseases. Bandages with honey coating also showed an anesthetic properties exceeding their effectiveness in antimicrobial action.

The authors of ref. [47] developed the physicochemical basis for the obtaining of polyelectrolyte multilayers by the LBL method with catalytic and biological properties. Regularities of growth of PEI/PAK, PEI/PSS, QPVP/PAK and QPVP/PSS multilayers were established by the LbL method of applying oppositely charged polyelectrolytes on the surface of a solid carrier. For the first time, the possibility of obtaining catalysts with multiple activity based on PMC Co^{2+} and Cu^{2+} in the above polyelectrolyte multilayer films was demonstrated. The influence of various factors on the formation of multilayers has been studied: the pH, the nature of the polymer, the temperature, the mechanism of formation of layers, and the absorption of metal ions on their surfaces. The dependence of the amount of absorbed metal on PEMS films on the pH of solutions of applied polyelectrolytes and on the degree of quaternization of QPVP was investigated. The catalytic activities of immobilized catalysts have been investigated as a function of the number of bilayers and application conditions. It has been established that between the components of the systems there is an acid-base interaction with the formation of double and triple PMCs, the chemistry of their formation depends on the nature of the metal-complexing agent ion, ligands, and also on pH, ionic strength, and temperature.

For the first time, ultra-thin coatings of clay/PAA with a large value of capacity with respect to the antibacterial agent gentamicin were obtained. It was found that in a strongly acidic medium, binding of clay and PAA plates in multilayers is realized mainly due to the dipole-cation interactions between positively charged clay functional groups and protonated carboxyl groups of PAA. It is shown that the obtained films are capable of exhibiting antibacterial activity, to isolate gentamicin in response to a decrease in the pH environment, while the features of the pH-stimulated behavior of the film are due to

the presence of a weak polyacid PAA in their composition. A mechanism is proposed for the pH of the stimulated release of gentamicin from the clay / PAA film.

SEM and AFM methods, the structure and surface properties of PEMS (clay / PAA) *n*, (clay / PAA), *n*-gentamicin and (clay / gentamicin) *n* were studied. A layered structure of clay-containing multilayers is shown. They also showed that they have high antibacterial activity against gram-positive and gram-negative bacterium bacteria *S. aureus*, and are cytocompatible with osteoblast cells.

Thus, the given far from complete list of works in this area points to the potential prospect of using the multilayer assembly method to obtain a new type of composite materials with targeted properties and is a general strategy of an innovative approach to the creation of new biotechnologies and tissue engineering.

REFERENCES

- [1] Golosova A (2007) Thin polymer films based on multilayer assembly [Tonkie polimernye plenki na osnove multisloinnoi sborki] 9:34-36. (In Russian).
- [2] Ulman A (2013) Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir--Blodgett to Self--Assembly. USA. ISBN: 978-0-08-092631-5.
- [3] Lvov Y, Ariga K, Ichinose I, Kunitake T. (1995) Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption, *Journal of the American Chemical Society*, 22:6117-6123. DOI: 10.1021/ja00127a026.
- [4] Lvov Y, Decher G, Sukhorukov G. (1993) Assembly of thin films by means of successive deposition of alternate layers of DNA and poly (allylamine), *Macromolecules*, 20:5396-5399. DOI: 10.1021/ma00072a016.
- [5] Decher G, Lehr B, Lowack K, Lvov Y, Schmitt J. New nanocomposite films for biosensors: layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA, *Biosensors and Bioelectronics*, 9:677-684. [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(94\)80065-0](https://doi.org/10.1016/0956-5663(94)80065-0).
- [6] Elbert DL, Herbert CB, Hubbell J. (1999) Thin polymer layers formed by polyelectrolyte multilayer techniques on biological surfaces, *Langmuir*, 16:5355-5362. DOI: 10.1021/la9815749.
- [7] Kotov NA, Dekany I, Fendler H. (1995) Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films, *The Journal of Physical Chemistry*, 35:13065-13069. DOI: 10.1021/j100035a005.
- [8] Caruso F, Caruso RA, Möhwald H. (1998) Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science*, 5391:1111-1114. DOI: 10.1126/science.282.5391.1111.
- [9] Moya S. et al. (2001) Polyelectrolyte multilayer capsules templated on biological cells: core oxidation influences layer chemistry *Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects*, 183:27-40. Doi: 10.1016/S0927-7757(01)00537-4
- [10] Neu B. et al. (2004) Biological cells as templates for hollow microcapsules, *Journal of micro encapsulation*, 3:385-395. DOI:10.1080/02652040010000398
- [11] Bai S. et al. (2004) Hydrogen-bonding-directed layer-by-layer films: effect of electrostatic interaction on the microporous morphology variation, *Langmuir*, 26:11828-11832. DOI: 10.1021/la047968j
- [12] Serizawa T, Hashiguchi S, Akashi M. (1999) Stepwise assembly of ultrathin poly (vinyl alcohol) films on a gold substrate by repetitive adsorption/drying processes, *Langmuir*, 16:5363-5368. DOI: 10.1021/la9816050
- [13] Serizawa T. et al. (2002) Layer-by-layer assembly of poly (vinyl alcohol) and hydrophobic polymers based on their physical adsorption on surfaces, *Langmuir*, 22:8381-8385. DOI: 10.1021/la0204491
- [14] Guyomard A, Muller G, Glinel K. (2005) Buildup of multilayers based on amphiphilic polyelectrolytes, *Macromolecules*, 13: 5737-5742. DOI: 10.1021/ma050867n
- [15] McAloney R. A. et al. (2001) Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology, *Langmuir*, 21:6655-6663. DOI: 10.1021/la010136q
- [16] Hosoda M, Wada T, Yamamoto T, Kaneko A, Garito AF, Sasabe H. (1992) Four cases of low-tension glaucoma with multiple cerebral infarctions, *Jpn. J. Appl. Phys*, 31:42-49.
- [17] Ao R, Kümmerl L, Haarer D. (1995) Present limits of data storage using dye molecules in solid matrices, *Advanced Materials*, 5:495-499. DOI: 10.1002/adma.19950070522.
- [18] Zhuk A, Pavluchina S, Sukhishvili SA. (2009) Hydrogen-bonded layer-by-layer temperature-triggered release films, *Langmuir*, 24:14025-14029. DOI: 10.1021/la901478v.
- [19] Tieke B, Toutianoush A, Jin W. (2005) Selective transport of ions and molecules across layer-by-layer assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix [n] arenes and Prussian Blue-type complex salts, *Advances in colloid and interface science*, 1:121-131. DOI:10.1016/j.cis.2005.05.003.
- [20] Balachandra AM, Dai J, Bruening ML. (2002) Enhancing the anion-transport selectivity of multilayer polyelectrolyte membranes by templating with Cu²⁺, *Macromolecules*, 8: 3171-3178. DOI: 10.1021/ma0116349.
- [21] Wang C. et al. (2008) Nucleation and growth of ZnO nanocrystals in polymer films, *Thin Solid Films*, 18:6058-6062. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.132>.
- [22] Wang Y, Lee JK. (2007) Recyclable nano-size Pd catalyst generated in the multilayer polyelectrolyte films on the magnetic nanoparticle core, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1:163-168. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.069>.
- [23] Macanas J. et al. (2010) Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles , *Catalysis Today*, 3:181-186. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.036>.
- [24] Kumar K A. et al. (2009) Encapsulation and release of rifampicin using poly (vinyl pyrrolidone)-poly (methacrylic acid) polyelectrolyte capsules, *Materials Science and Engineering*, 8:2508-2513. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.07.019>.

- [25] Kharlampieva E, Sukhishvili SA. (2006) Hydrogen-bonded layer-by-layer polymer films, *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*, 4:377-395. DOI: 10.1002/adma.200803653
- [26] Zhao Q. et al. (2007) Hollow chitosan-alginate multilayer microcapsules as drug delivery vehicle: doxorubicin loading and in vitro and in vivo studies, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 1:63-74. DOI:10.1016/j.nano.2006.11.007.
- [27] Sharma S, Khuller GK, Garg SK. (2003) Alginate-based oral drug delivery system for tuberculosis: pharmacokinetics and therapeutic effects, *Journal of antimicrobial chemotherapy*, 4:931-938. DOI:10.1093/jac/dkg165.
- [28] Soppimath KS. et al.(2007) Multifunctional core/shell nanoparticles self-assembled from pH-induced thermosensitive polymers for targeted intracellular anticancer drug delivery, *Advanced Functional Materials*, 3: 355-362. DOI: 10.1002/adfm.200500611.
- [29] Soike T, Streff AK, Guan Ch, Ortega R, Tantawy M, Pino Ch, Shastri VP (2010) Engineering a Material Surface for Drug Delivery and Imaging using Layer-by-Layer Assembly of Functionalized Nanoparticles, *Advanced materials*, 12:1392-1397. DOI: 10.1002/adma.200903069.
- [30] Pavlukhina S, Sukhishvili S. (2011) Polymer assemblies for controlled delivery of bioactive molecules from surfaces, *Advanced drug delivery reviews*, 9:822-836. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.017>
- [31] Kim D. W. et al. (2002) Ordered multilayer nanocomposites prepared by electrostatic layer-by-layer assembly between aluminosilicate nanoplatelets and substituted ionic polyacetylenes, *Chemistry of materials*, 9:3925-3929. DOI: 10.1021/cm0203823
- [32] Williams LB, Metge DV, Eberl DD, Harvey RW, Turner AG, Prapaipong P, Amisha T. Poret-Peterson (2011) What makes a natural clay antibacterial, *Environmental science & technology*, 8:3768-3773. doi: 10.1021/es1040688.
- [33] Cats-Baril W. et al. (2013) International consensus on periprosthetic joint infection: description of the consensus process, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 12: 4065-4075. doi: 10.1007/s11999-013-3329-4.
- [34] Lentino J. R. (2003) Prosthetic joint infections: bane of orthopedists, challenge for infectious disease specialists, *Clinical Infectious Diseases*, 9:1157-1161. <https://doi.org/10.1086/374554>
- [35] Aggarwal VK. et al. (2014) Organism profile in periprosthetic joint infection: pathogens differ at two arthroplasty infection referral centers in Europe and in the United States, *The journal of knee surgery*, 5: 399-406. DOI:10.1055/s-0033-1364102
- [36] Zmistowski B. et al. (2013) Periprosthetic joint infection increases the risk of one-year mortality, *JBJS*, 24:2177-2184. doi: 10.2106/JBJS.L.00789
- [37] Francesko A. et al. (2016) Bacteria-responsive multilayer coatings comprising polycationic nanospheres for bacteria biofilm prevention on urinary catheters, *Acta biomaterialia*, 33:203-212. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.01.020>
- [38] Knetsch ML, Koole LH. (2011) New strategies in the development of antimicrobial coatings: the example of increasing usage of silver and silver nanoparticles, *Polymers*, 1:340-366. doi:10.3390/polym3010340
- [39] Патент РФ № 2536293 Способ модифицирования поверхности титановых имплантатов порошковыми биокерамическими материалами // Родионов Игорь Владимирович (RU), опубл. - 2014, бюлл. № 35.
- [40] Патент Р.Ф. № 2504349 Способ формирования антимикробного покрытия // Лясникова Александра Владимировна (RU), Лепилин Александр Викторович (RU), Лясников Владимир Николаевич (RU), Мостовая Ольга Сергеевна (RU), Смирнов Дмитрий Александрович (RU), опубл. - 2014 г., бюлл. № 2.
- [41] Патент Республики Беларусь № 13256 Способ нанесения покрытия с антибактериальным действием на медицинское изделие на основе высокомолекулярного соединения// Рогачев Александр Владимирович (BY), Тапальский Дмитрий Викторович (BY), Ярмоленко Максим Анатольевич (BY), Рогачев Александр Александрович (BY), Козлова Анна Игоревна (BY), опубл. - 2010 г.
- [42] Zahedi P. et al. (2010) A review on wound dressings with an emphasis on electrospun nanofibrous polymeric bandages, *Polymers for Advanced Technologies*, 2:77-95. DOI: 10.1002/pat.1625
- [43] Cai N. et al. (2016) Tailoring mechanical and antibacterial properties of chitosan/gelatin nanofiber membranes with Fe₃O₄ nanoparticles for potential wound dressing application, *Applied Surface Science*, 369:492-500. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.053>
- [44] Fan Z. et al. (2014) A novel wound dressing based on Ag/graphene polymer hydrogel: effectively kill bacteria and accelerate wound healing, *Advanced Functional Materials*, 25: 3933-3943. DOI: 10.1002/adfm.201304202
- [45] Wu J. et al. (2014) In situ synthesis of silver-nanoparticles/bacterial cellulose composites for slow-released antimicrobial wound dressing, *Carbohydrate polymers*, 102:762-771. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.093>
- [46] Lund-Nielsen B. et al. (2011) The effect of honey-coated bandages compared with silver-coated bandages on treatment of malignant wounds—a randomized study, *Wound Repair and Regeneration*, 6:664-670. DOI:10.1111/j.1524-475X.2011.00735.x
- [47] Mentbayeva AA, Ospaniva AK, Tashmuhambetova ZhX, Sokolova V, Sukhishvili S. (2012) Polymer–metal complexes in polyelectrolyte multilayer films as catalysts for oxidation of toluene, *Langmuir*, 32:11948-11955. DOI: 10.1021/la3025342

Information about the authors:

Savdenbekova Balzhan - Teacher, al-Farabi Kazakh National University, +7 747 482 07 47;
Ospanova Aliya - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor, al-Farabi Kazakh National University, + 7 777 238 08 81;
Uvarov Nikolai – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology, NSTU, 346-06-32.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 38 – 41

UDC543.92

O. Alchinbayeva, K. Sarbayeva

A. Yassavi International Kazakh-Turkish University
oishagul59@mail.ru, 1979@mail.ru

NEGATIVE EFFECT OF CHEMICAL BLEACHERS ON THE HUMAN ORGANISM

Abstract. The article contains information on the composition of household chemicals containing many harmful substances that not only harm the fragile ecosystem, but also have a very detrimental effect on human health, leading sooner or later to chronic human diseases. To date, especially used chemicals are bleaching agents in everyday life and cosmetology. They are second in importance after everyday household chemicals. All these substances differ in the mechanism of action, the effectiveness of bleaching and the severity of the toxic effect on cells.

Keywords: chemistry, bleaches, negative impact, organism, chlorine, hydrogen peroxide.

According to most people with chemical phenomena and reactions can only be found in specialized or school chemistry laboratories. In fact, we are confronted with chemicals in everyday life [1-2].

The composition of household chemicals includes many harmful substances that not only harm the fragile ecosystem, but also have a very detrimental effect on human health, leading sooner or later to chronic human diseases [3-5]. Producers argue that in household chemicals, the amount of harmful substances is minimal, but they "forget" to mention the fact that the combined effect of all components that causes real harm to health (Fig. 1).

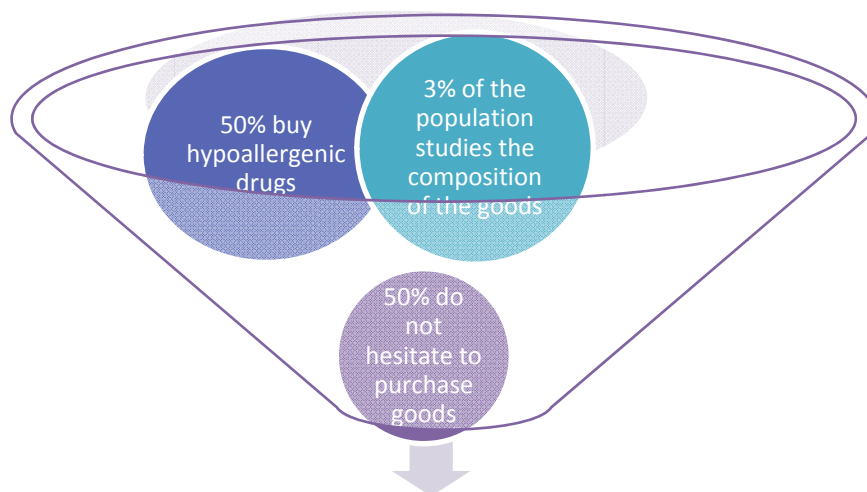


Figure 1 - Consumption of household chemistry by the population

To date, highly consumed chemicals are bleaching agents. They are the second most important after powders of household chemicals in the arsenal of home laundry. In Russia, up to the last century, linen fabrics were bleached, alternating with their freezing on bright winter sol with soaking in the ice.

Cotton bleaching was known back in ancient Egypt. Then this process was carried out under the influence of solar color.

In England, until the 18th century, a special technology was used for bleaching cotton and flax: alternating a long-lasting exposure of the laundry to the sun, soaking in sour milk, washing, rinsing and subsequent aging.

In 1822, the Parisian pharmacist A. Labarrac produced a bleaching solution identical to the modern "Asu", slightly improving the way of obtaining "zhaveleva water". Thus, a new generation of bleach was in fact used in France since the XIX century [6-7]. Thus, among such compounds, hydrogen peroxide and its inorganic derivatives are also widely used (Fig.2).

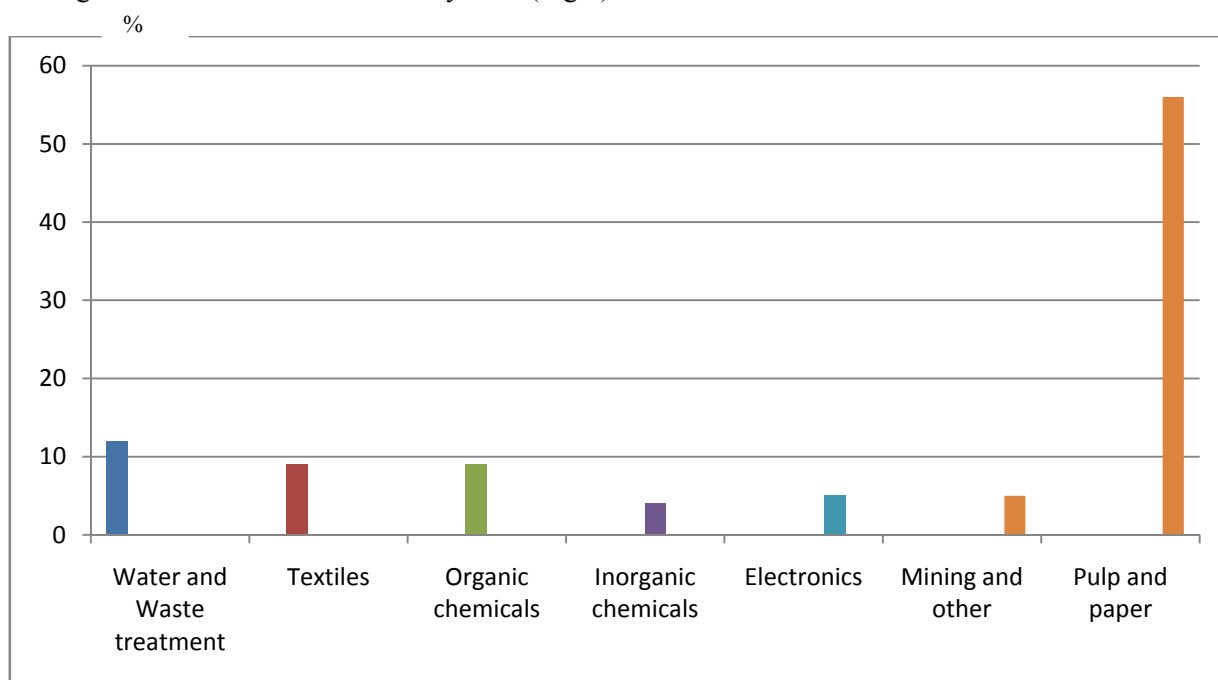


Figure 2 - Use of chemicals in industries

The industry produces new varieties of bleaching agents for things. The main groups of proposed tradeinfunds:

- optical - the feature of these means is the ability to reflect light by special particles. This achieves the effect of whitening. Most detergent powders have reflective particles that give things whiteness. But they are not capable of washing heavily soiled things. Wiping off these powders, you can see that the colored linen shed;

- on the basis of chlorine-containing compounds - Chlorine and organochlorine compounds - hypochlorite (ClO⁻) or sodium hypochlorite (NaClO). Chlorine (Cl) and its compounds are found in many products: bleaches - ACE (chlorine-containing bleaching agents) detergents for dishwashers and hand-washing dishes (Prill) disinfectants - whiteness, Comet (gel or powder with chlorinol), Domestos (very concentrated, practically "poison" for the respiratory system, cannot be used in everyday life) means to combat mold;

- oxygen-containing - a new generation of bleach. They are able to delicately return the whiteness even without boiling, suitable for fabrics from any composition. There are two types of bleach containing oxygen: in bulk or in the form of a solution.

Chlorine has an irritant effect on the mucous membranes of the respiratory tract and eyes, leading to primary inflammatory changes, to which a secondary infection is easily attached. With low and moderate concentrations of chlorine, poisoning is accompanied by the following symptoms: rapid breathing pain and chest tightness, dry cough, hoarseness of voice, lacrimation and pain in the eyes, fever, increased white blood cell count, toxic pulmonary edema, bronchopneumonia convulsions, depressive conditions.

For healthy people, 4000-6000 milligrams of chlorine per day is sufficient. But you need to consider that this includes chlorine, which is contained in ready-made food, in water, and in salt, which we throw

into dishes. The maximum dose of chlorine - 7000 milligrams - still does not cause harm to humans, but it is impossible to consume such doses at all times - there will be an excess of chlorine. If a person is hot, he is actively engaged in sports and sweats (and chlorine is excreted with the products of decay), chlorine needs more. As with diseases of the digestive tract [8-10].

The need for chlorine for children in milligrams is from 300 mg at the age of up to 3 months to 2300 mg at the age of 18. In more detail, children's doses of chlorides can be considered in table 1.

Table 1 - Need for chlorides, mg per day

| | | | | | |
|-------------------------|-----------------|---------------------------|-------------|-------------|-----------|
| children | 0-3 months | 4-6 months | 7-12 months | 1-2 years | 2-3 years |
| boys | 300 | 450 | 550 | 800 | 800 |
| girls | 300 | 450 | 550 | 800 | 800 |
| Pupils and Preschoolers | | | | | |
| Preschoolers | Junior students | Secondary school students | | Adolescents | |
| 3-7 years | 7-11 years | 11-14 years | | 14-18 years | |
| 1100 | 1700 | 1900 | | 2300 | |

In addition to whitening accessories, people also use bleaching agents in cosmetology and dentistry. Cosmetic bleach agents can contain the following substances as active components: hydroquinone ($C_6H_4(OH)_2$), hydrogen peroxide (H_2O_2), kojic acid ($C_6H_6O_4$), arbutin ($C_{12}H_{16}O_7 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ is a part of extracts of bearberry, paper mulberry and some other plants), ascorbic acid derivatives ($C_6H_8O_6$), licorice extract, as well as alpha hydroxy acids, retinoids and a number of other substances. All these substances differ in the mechanism of action, the effectiveness of bleaching and the severity of the toxic effect on cells.

Most often, all kinds of peelings and scrubs are used to whiten the skin, since when the upper layer of the skin is exfoliated, the tone becomes much lighter. On the type of skin, as well as on the intensity of pigmentation will depend on what kind of tool you need.

Many bleaching products that have a strong effect have a lot of side effects, while "light" means do not guarantee the required result and they need to be used for a very long time.

The strongest bleaching agent is hydroquinone, but it is also the most toxic. In fact, its toxicity is the cause of its whitening effect. Hydroquinone inhibits the vital activity of all skin cells, but melanocytes (cells producing melanin pigment) are several times more sensitive to it than other cells. This allows you to choose a concentration in which melanocytes stop producing melanin, and the rest of the skin cells will not suffer much. Hydroquinone is usually used in a concentration of 2-4%, depending on the severity of pigmentation. Hydroquinone-based products are particularly popular in Asian and African countries, where the lightest skin is considered to be the most beautiful. Hydroquinone is absorbed through the skin into the blood, so it can not be used during pregnancy and feeding. With prolonged and abundant use of hydroquinone, a rare skin disease can develop - chronic disease accompanied by darkening of the skin.

When using whitening pastes and powders, mechanical clarification in dentistry does not always give the desired result, therefore people resort to chemical teeth whitening. Chemical whitening of teeth is the effect of quite strong chemical preparations that not only change the shade of the coating, but also affect its structure. If the enamel has acquired a yellowish color over time, it is not difficult to fix it. Much more difficult and longer dentists are struggling with a brown or grayish color. The whitening mixture can only act on the even surface of a healthy human tooth. A dentist can perform an operation of professional cleansing or it can be done at home on his own, but only after the appointment of a doctor and under his expert supervision. In this case, substances such as hydrogen peroxide (H_2O_2) or urea ($(NH_2)_2CO$) of high concentration are used. The concentration of peroxide in such a mixture is from 16 to 38%. To enhance and speed up the effect, doctors use laser or light irradiation, which helps to activate the action of peroxide.

- There are a number of contraindications to the operation of clarification, this is primarily:
- pregnancy of the patient or lactation period;
- small age of the patient - you can not bleach before the teenage period;

- artificial teeth or crowns of polymeric materials;
- unprotected areas or defects in tooth fillings;
- damaged, painful teeth or caries;
- chronic diseases or presence in the body of any inflammatory process.

In the European Union since 1987, some chlorine compounds have been banned, or their use is limited, as they can cause: hypertension, anemia, cardiovascular diseases, contributes to the development of arteriosclerosis of the vessels, affect the condition of hair and skin, cause allergy, bronchial asthma and emphysema, promotes the activation of pulmonary tuberculosis, increase the risk of oncology, reduces immune defense, suppressing T and B lymphocytes.

REFERENCES

- [1] Carsten Reinhardt. Chemical Sciences in the 20th Century: Bridging Boundaries. Wiley-VCH, 2001. ISBN 3-527-30271-9. Pages 1–2.
- [2] Armstrong, James (2012). General, Organic, and Biochemistry: An Applied Approach. Brooks/Cole. p. 48. ISBN 978-0-534-49349-3.
- [3] Epstein, Paul R.; Ferber, Dan (2011). "The Mosquito's Bite". Changing Planet, Changing Health: How the Climate Crisis Threatens Our Health and what We Can Do about it. University of California Press. pp. 29–61. ISBN 978-0-520-26909-5.
- [4] Reiter, Paul (2001). "Climate Change and Mosquito-Borne Disease". Environmental Health Perspectives. 109(1): 141–161. doi:10.1289/ehp.01109s1141. Archived from the original on 2011-08-24.
- [5] Naeher, Luke P.; Brauer, Michael; Lipsett, Michael; et al. (January 2007). "Woodsmoke health effects: A review". Inhalation Toxicology. 19 (1): 67–106.
- [6] Gupta, Bishnupriya. "Cotton Textiles and the Great Divergence: Lancashire, India and Shifting Competitive Advantage, 1600-1850" (PDF). International Institute of Social History. Department of Economics, University of Warwick. Retrieved 5 December 2016.
- [7] Fleming, James R.; Bethany R. Knorr. "History of the Clean Air Act". American Meteorological Society. Retrieved 14 February 2006.
- [8] R.D. Morris, A. Audet, I.F. Angelillo, T. C. Chalmers, and F. Mosteller. Chlorination, Chlorination by-products, and cancer: A meta-analysis. American Journal of Public Health, 82(7):955-977. 1992.
- [9] U.S. Department of Health and Human Services. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. 1993.
- [10] J.E. Amoores and E. Hautala. Odors an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. Journal of Applied Toxicology, 3(6):272-290. 1983.

О.Альчинбаева, Қ.Сарбаева

А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті

АДАМ АҒЗАСЫНА ХИМИЯЛЫҚ АҒАРТҚЫШ ЗАТТАРЫНЫҢ ӘСЕРІ

Аннотация. Мақалада күнделікті тұрмыста қолданылатын көптеген химиялық зиянды заттарының экожүйеге және адам ағзасына тигізетін теріс әсері туралы мағлұматтар келтірілген. Бұл заттарды қолданудың соңы созылмалы ауруларға әкеліп соқтыратыны айқын. Бүгінгі таңда тұрмыс пен косметологияда аса көп қолданылатын химиялық заттардың ішінен ағартқыш қасиеттері бар қосылыстар кеңінен таралған. Олар күнделікті тұрмыстық химиялық заттардан кейінгі екінші орындағы маңызы зор болып саналады. Бұл заттардың барлығы әсер ету механизмі, ағарту тиімділігі және жасушаларға улылық әсері жағынан ажыратылады.

Тірек сөздер: химия, ағартқыштар, зиянды әсері, ағза, хлор, сутегі тотығы.

О.Альчинбаева, К.Сарбаева

Международный казахско-турецкий университет имени А.Ясауи

НЕГАТИВНОЕ ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ОТБЕЛИВАТЕЛЕЙ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА

Аннотация. В статье приведены сведения состава бытовой химии содержащей множество вредных веществ, которые не только вредят хрупкой экосистеме, но и весьма пагубно влияют на здоровье человека, приводя рано или поздно к хроническим заболеваниям человека. На сегодняшний день особо употребляемыми химическими веществами являются отбеливающие средства в быту и косметологии. Они являются вторыми по важности после повседневных средств бытовой химии. Все эти вещества различаются по механизму действия, эффективности отбеливания и выраженности токсического действия на клетки.

Ключевые слова: химия, отбеливатели, негативное влияние, организм, хлор, перекись водорода.

Information about authors:

Alchinbayeva O. - teacher, Department of «Power engineering», A. Yasavi International Kazakh-Turkish University;

Sarbayeva K. - of chemical sciences, Department of Ecology and Chemistry, A. Yasavi International Kazakh-Turkish University.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 42 – 45

A.K. Umbetova, G.O. Slan, A.T. Omarova, G.Sh. Burasheva, K. T. Abidkulova

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

E-mail: slangulnur@gmail.com, guni_9645@mail.ru

**THE STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION
OF *ATRAPHAXIS VIRGATA* FROM THE ALMATY REGION**

Abstract. The qualitative composition (moisture, total ash content, extractive substance) of the *Atraphaxis virgata* plant, *Polygonaceae* family harvested in the ravine Aksay of Almaty region was determined. Atomic-absorption spectroscopy studied the composition of macro- and microelements of the plant. The qualitative and quantitative composition of the basic biologically active substances groups, the basic technological parameters for obtaining the biologically active complex were studied.

Keywords: *Atraphaxis virgata*, moisture, total ash content, extractive substance, macro- and microelements, biologically active substances.

The study is aimed at finding and improving new drugs based on the local flora. Unlike synthetic drugs, there is a chain of privileges, such as a lack of (or fewer) side effects in phytopreparations, biological similarity to the human body, lightness, long and steady effect, relative simplicity of production, low cost with high demand.

The search for promising plants became possible due to the use of empirical data from folk and folk medicine, from the least studied taxon and photochemical studies of taxa and related species.

At the same time, research aimed at using extracts of biologically active compounds in medicine and industry, the use of new sources of raw materials, their use, storage and use is very important. This issue is very important for Kazakhstan with a rich and unique flora. In this case, the plant *Atraphaxis atraphaxis virgata* of the *Polygonaceae* family is of interest.

Objective: Determination of biologically active substances on the surface of the plant *Atraphaxis virgata*, belonging to the family *Polygonaceae*, collected from the Aksay gorge of Almaty, qualitative and quantitative analysis.

Object of the study: Plants *Atraphaxis virgata* family *Polygonaceae*, collected in the Aksay gorge of Almaty region of Kazakhstan.

Objectives of work: To achieve this goal, the following tasks were put forward:

- Authenticity of the plant surface *A. virgata* (moisture, total ash, extractives)
- Quantitative analysis of raw materials using spectrophotometry and titrimetry
- Development of basic technological parameters for obtaining a biologically active complex based on plant raw materials.

The *Polygonaceae* has about 1250 species, distributed in about 55 genera. Here mainly perennial grasses, although there are several tree-like and shrubby plant [1].

Atraphaxis - a height of 0.2 to 2 m, usually significantly branched directly from the soil level. The bark is gray or brown, scaly. Shoots elongated and shortened, often ending with thorns. Flowers in apical small hands, bisexual, perianth simple 4-5-membered. Stamens 6-8, at the base of fused into a glandular ring, with nectaries. Leaflets of the perianth do not fall off with fruits and grow; outer, smaller, bend downward; Internal, much larger[2].

In many places of the universe, as well as in the desert, in the foothills, in clay. It grows in 14 species on the territory of Kazakhstan from 18 species of the Flora of the USSR [3].

Biologically active preparations were obtained from rich flavonoids of *Atraphaxis* species [4,5]. In addition, polyphenolic compounds of some species of *Atraphaxis* plants are growing in Kazakhstan, which for the first time were analyzed by Chumbalov T.K., Mukhamedyarova M.M. and Omurkamzinova V.B.

In 1978, Doctor of Chemical Sciences Omurkamzinova V.B. studied the chemical composition of the plant *Atraphaxis*. As a result, 21 phenolic substances and new derivatives not included in the literature were identified: 8-oxflavonol and O-acylated flavonoid glycosides [6,7].

Atraphaxis is used to treat stomatitis, bleeding and acetaminophen tissue. In addition, in the desert some species of plants are used for feeding camelids [8].

Practical part and results

The qualitative analysis of plant raw materials was carried out according to the methods adopted in the 1st edition of the State Pharmacopoeia of Kazakhstan. The moisture, total ash content of the model was determined during the drying of the *Atraphaxis virgata* plant growing in the Almaty region

Table 1 - Results of raw materials authenticity determination

| Name of plant | Amount for absolute dry raw material. % | |
|-------------------|---|-------------------|
| | Humidity | Total ash content |
| <i>A. virgata</i> | 8,02 | 8,94 |

Extractive substances are a complex of organic and inorganic substances that dissolve plant raw materials in suitable solvents. Presence of extractant substances in vegetable raw materials is the main quantitative indicator of its reliability [9].

Depending on the chemical composition of plant raw materials and the solvent used, the active and additives therein may pass into the solvent. the results of the determination of extractives (Table 2)

Table 2 - Results of quantitative determination of extractive substances of the plant *Atraphaxis virgata*

| № | Extragent | X, amount of extractive substances |
|---|---------------|------------------------------------|
| 1 | Ethanol (50%) | 27,26 |
| 2 | Ethanol (70%) | 21,27 |
| 3 | Water | 26,59 |

In the table it can be seen that the amount of extractant in the 50% alcohol solution is greater than water and the extractant is 70% alcohol solution.

The total amount of macro- and microelements in the spectroscopic ash method was absorbed in the ash (Table 3).

Table 3 - The amount of macro- and microelements of *A. virgata* plants

| Macro and Microelements | Amount in ash, % | Macro and Microelements | Amount in ash, % |
|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| Zn | 0.025 | Mn | 0.078 |
| Cd | 0.0002 | K | 6.990 |
| Cu | 0.007 | Na | 1.396 |
| Pb | 0.0007 | Mg | 2.224 |
| Fe | 0.228 | Ca | 21.897 |
| Ni | 0.004 | | |

According to the results of the study, the most important elements of the *A. virgata* plant are Ca, Na K, Mg, Fe and the smallest number of elements of Cd, Cu, Ni and Pb. the number of toxic elements does not exceed established concentration [10].

Phytochemical analysis of *A. virgata* plant surface using the developer showed the main groups of biologically active substances: amino acids, organic acids, carbohydrates, tannins, phenolic compounds, flavonoids, alkaloids (Table 4).

Table 4 - Phytochemical analysis of *A. virgata*

| Biologically active substances | Developer | <i>A. virgata</i> |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| Amino acids | ninhydrin | Purple |
| Carbohydrates | O-Toluidine | Brown, green |
| Tannins | Iron alum | Blue-green |
| | Vanillin | Red color |
| Phenolic compounds | FeCl ₃ | Blue-green |
| Flavonoids | NH ₃ | White-yellow |
| | AlCl ₃ | Yellow |
| Phenolic acids | Diazotization of p-nitroaniline | Red-yellow |

This table shows the groups of biologically active substances of *A. virgata* plant.

For determination of quantitative analysis of raw materials in groups of biologically active substances using spectrophotometry and titrimetry.

Table 5 - Quantitative analysis of *A. virgata* plants

| Name of plant | Amount for absolute dry raw material, % | | | |
|-------------------|---|---------------|---------|------------|
| | Polysaccharides | Organic acids | Tannins | Flavonoids |
| <i>A. virgata</i> | 1,12 | 3,45 | 3,59 | 5,5 |

As shown in the table, the plant contains a large number of flavonoids and tannins.

Extraction of dried and crushed material is a complex physicochemical process (diffusion). The efficiency of the extraction process in the diffusion process depends on many factors that can be obtained from the choice of extraction conditions. [11] The effects of an extractive, crude solvent, labor-consuming effects are investigated. The choice of the extractant was determined using ethyl alcohol at various concentrations and the cost of the biologically active complex from the plant *Atraphaxis virgata* (Table 6).

Table 6 - The yield of the biologically active complex obtained from *Atraphaxis virgata* when used with various extractants.

| Extragent | Ethanol (50%) | Ethanol (70%) | Ethanol (90%) |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Output of the complex, % | 25,74 | 20,27 | 12,83 |

Also, the ratio of the raw material to the biological activity is affected. Extragenic amount determines the total release of biologically active substances in raw materials (Table 7).

Table 7 - Complex yield, depending on the "crude-solvent" ratio

| Ratio of raw materials (g) and extractant (ml) | 1:4 | 1:5 | 1:6 | 1:8 |
|--|------|-------|-------|-------|
| Output of the complex, % | 4,19 | 15,71 | 25,74 | 19,35 |

It was found that the selected extractant is optimally equal to 1: 6 in the ratio of the starting material to the extractant. The definition of "extract-raw material" parameters is mainly determined by the economic concept, since the quantity of extractant used for the production enterprise is significant.

Table 8 - *A. virgata* is a complex of extraction processes that are time-dependent

| Time, hours | 24 | 48 | 72 |
|--------------------------|--------|--------|--------|
| Output of the complex, g | 0,5851 | 0,4903 | 0,4344 |

Based on the properties of the raw materials and the extraction process, the extractant is 50% ethyl alcohol, the ratio of crude and solvent is 1: 6, 24-250 ° C, twice the extraction time is 24 hours.

Conclusion:

As a result of the quantitative analysis of *A. Virgata* plant raw materials collected from the Aksay gorge of Almaty region in accordance with the State Standard of Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan: humidity, ash content and extractives.

Atomic absorption spectrometry studied the mineral content of ash and identified 11 elements, of which four are macro elements: magnesium, sodium, calcium, calcium, and the remaining trace elements, copper, zinc, iron, nickel.

Within the biological active biological raw materials, tannins, organic acid, flavonoids and polysaccharides have been identified.

The technology of extraction of plant raw materials is being studied. The investigations made it possible to obtain the optimum value of the parameters (extraction agent, its ratio with raw materials, extraction time and multiplicity), which influence the extraction of biologically active substances in the *A. Virgata* plant. Based on the properties of the raw materials and the extraction process, the extractant is 50% ethyl alcohol, the ratio of crude and solvent is 1: 6, 24-250 ° C, twice the extraction time is 24 hours.

REFERENCES

- [1] Cherepanov S.K. Svod dopolnenii i izmenenii k «Flora SSSR» (t.t. 1 15), Leningrad, 1973g. 114-116 s.
- [2] Baitenov M.S. Flora Kazakhstana. Rodovoi kompleks flory. Almaty, 2001. T.2. 280 s.
- [3] Iclambekov Sh.Iu., Cadykov A.C., Kapimdzhanov A.K., Icmailov A.I. Fenol'nye coedinenie nekotoryx pactenii cemeictva gpechishnyx. "Teziy vtopogo Cimpoeiyma po fenol'nym coed." A-Ata, 1970. 19-25 c.
- [4] Pavlov N.V. «Flora Tsentral'nogo Kazaxctana». Almaty, 1936, tom 3, 110-118 s.
- [5] Omypkamzinova V.B. Dissertatsionnaia rabota. Almaty, 1978. 44-45 s.
- [6] Chymbalov T.K., Myxamed'iapova M.M., Omypkamzinova V.B. Polifenoly nekotoryx vidov kypchavki Kazaxctana. Almaty, 1978. 3-8 c.
- [7] Chymbalov T.K., Myxamed'iapova M.M., Omypkamzinova V.B. 3-ramnozid 7-O-metilgossipetina iz Atraphaxis fritesceps. 1974. 793-794 s.
- [8] Chymbalov T.K., Omypkamzinova V.B. Atraphaxis fritesceps. Ximiia ppiodnyx coedinenii. Almaty, 1971. 91-93 c.
- [9] Gosudarstvennaia Farmakopeia RK. 2008. T. 1. 591 s.
- [10] Muzychkina R.A., Korul'kin D.Iu., Abilov Zh.A. Kachestvennyi i kolichestvennyi analiz osnovnykh grupp BAV v lekarstvennom rastitel'nom syr'e i fitopreparatakh. Almaty: Kazak Universiteti, 2004. 116-117 s.
- [11] Gosudarstvennaia Farmakopeia SSSR. Vyp.2: Obshchie metody analiza. M.: Meditsina, 1991. 387 s.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 46 – 52

UDC 544.6:691.714.018.8 SRSTI 31.15.33

A.B. Bayeshov¹, R.N. Nurdillayeva², N.Zh. Tashkenbayeva², M.A. Ozler³

¹Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolsky, Almaty, Kazakhstan;

²Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkistan, Kazakhstan;

³Mugla Sitki Kocman University, Mugla, Turkey

E-mail: bayeshov@mail.ru, raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz, nursaya.tashkenbayeva@ayu.edu.kz,
aozler@mu.edu.tr

DISSOLUTION OF STAINLESS STEEL UNDER ALTERNATING CURRENT POLARIZATION

Abstract. The present work studies the dissolution of stainless steel electrode (12X18H10T) under alternating current polarization with frequency of 50 Hz in sulfuric acid solution. The impact of the current density (200-1200 A/m²) in a stainless steel electrode, the current density (20-120 kA/m²) in a titanium electrode, a concentration of sulfuric acid solution (0,25-1,5 M), an electrolysis duration (0,25-1,5 hours) and an alternating current frequency (50-250 Hz) on the electrical dissolution of an alloy based on iron-chromium were investigated. The preliminary studies have shown that alloys do not practically dissolve under the polarization of two stainless steel electrodes by the alternating current. And, when one of the stainless steel electrodes is replaced by a titanium wire, the alloy dissolves intensively with the formation of Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ and Cr⁶⁺ ions. This can be explained by the valve property of the titanium electrode. Under the direct current polarization, the alloy dissolution at a very low current efficiency was observed (12.7% for general iron ions, 3.9% for general chromium ions). As the current density in the stainless steel electrode increased up to 400 A/m², the dissolution rate of the alloy reached a maximum value (84% for general iron ions and 17% for general chromium ions). The optimum current density of the titanium electrode was detected; at a density of 60 kA/m², 54% of the current efficiency is formed by iron ions while 15% by the total chromium ions. At a sulfuric acid concentration of 0.5 M, the stainless steel electrode dissolution showed the maximum value. It has been established that, as the duration of electrolysis and the frequency of alternating current increase, the current efficiency of the stainless steel electrode dissolution decreases.

Key words: stainless steel, alternating current, sulfuric acid, iron, chromium, electrolyte.

Stainless steel (SS) has become one of the most widely used materials in the engineering industry. This steel is used in the heavy and light industry since the beginning of the electronics industry [1]. The difference between SS and other raw materials is its long-term use with its corrosion resistance property. About 90% of the stainless steel is recycled in their last use. Even after ten years of their usage, stainless steel items do not lose their properties after undergoing corrosion. However, many methods used in SS production require complicated and special equipment and high-temperature processing [2,3]. It can be assumed that the rational use of electrochemical methods for the production of SS wastes can be the solution of these problems. The application of electrochemical method allows to process the alloy in a simple mode and to obtain its compounds.

Due to the structure, stainless steel is divided into martensite, martensite-ferrite and austenitic -ferrite. Martensite steel contains 12-17% chromium, 0.15% carbon and vanadium, tungsten, molybdenum and nickel in small quantities. Martenite steel has high viscosity, but it is quickly transferred from a viscous state to a fragile state at some temperatures. Martensite ferritic steel contains 13-18% chromium, 0.15% carbon and additional elements as titanium, nickel and silicon. Such steels do not corrode in the atmosphere and have a mechanical property in a weak acidic media. Austenitic ferrite steels are characterized by a high content of chromium (18-22%) and nickel (4-6%) and by their durability and corrosion resistance properties [4].

SS consists of other elements than carbon and iron that produce different strength properties. Such elements are called impurity elements. Steel containing chromium the mass fraction of which varies from 12% to 30% is specially designed for special aggressive environments. In various acidic media, the chromium shows passive properties and is also resistant to pitting corrosion. The main disadvantage of the steel containing chromium is its fragility. Nickel is added to stainless steel to eliminate such defects [5].

Although details on the physical and chemical properties of stainless steel are provided in literatures, its electrochemical properties have not been fully studied. Many studies are aimed at investigating the corrosion properties of SS [6-10]. I.M. Zamametdinov, a Russian scientist, studied the corrosion resistance of powder-like SS in the presence of sodium chloride and nitric acid electrolyte. Investigating the corrosion rate of powder-like alloy of various grades in nitric oxide, he defined the low corrosion quality of steel H17H2 [6]. In work [7], the electrochemical behaviour of type 321 SS was studied in sulfide ions containing chlorinated aqueous media with by drawing cyclic potentiodynamic curves. It was established, that the main factors influencing on the pitting corrosion of SS 321 are the concentrations of Cl^- ions, the pH solution and temperature. In the studies of K.V. Rybalka and others, electrochemical behaviour of SS was investigated by Electrochemical Impedance and Rotating Disc electrode method [8]. The corrosion current was estimated and the steel passivation mechanism in the given electrolyte was presented. In next study [9], the natural and induced passivation properties of duplex SS in alkaline media were considered. In work [10], the electrochemical equilibrium of type SS 12X18H10T was studied and indirect influence of titanium, chromium, magnesium and silicon on the chemical and electrochemical equilibrium of stainless steel was determined. Though the corrosion properties of stainless steel in aggressive environments have been described in detail, its dissolving processes by the electrochemical method have not been studied. However, electrochemical properties of iron and chromium as a separate element have been investigated [11-16]. In this regard, the investigation the electrochemical properties of stainless steel in an acidic media and development a rational method for its processing are of great importance.

In the present work, the electrochemical dissolution of the stainless steel electrode polarized by alternating current in sulfuric acidic media was studied. A 100 ml thermostatic glass electrolysis device was used to study the electrochemical dissolution of stainless steel electrodes. Our preliminary study results showed that by polarization of two SS electrodes with alternating current in the acidic media the alloy dissolved at a very low current efficiency (CE). The results of previous studies have shown the dissolution of two iron and two chromium electrodes with high current efficiency by their polarization with alternating current in sulfuric acidic solution [11-13]. When one of the stainless steel electrodes is replaced with a titanium wire, an intense dissolution of the alloy by forming Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} ions was observed.

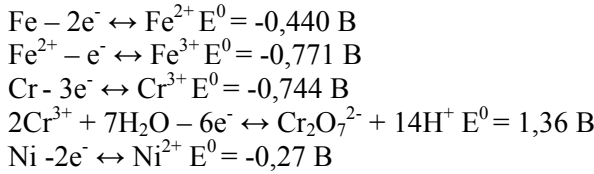
Stainless steel of austenite 12X18H10T was used as a working electrode for the study. Its elemental composition is shown in Table 1 below. This alloy mainly consists of iron (63,83%) and contains a large amount of chromium (18,79%) and a small amount of nickel (9,2%).

Table 1 - Elemental composition of stainless steel electrode

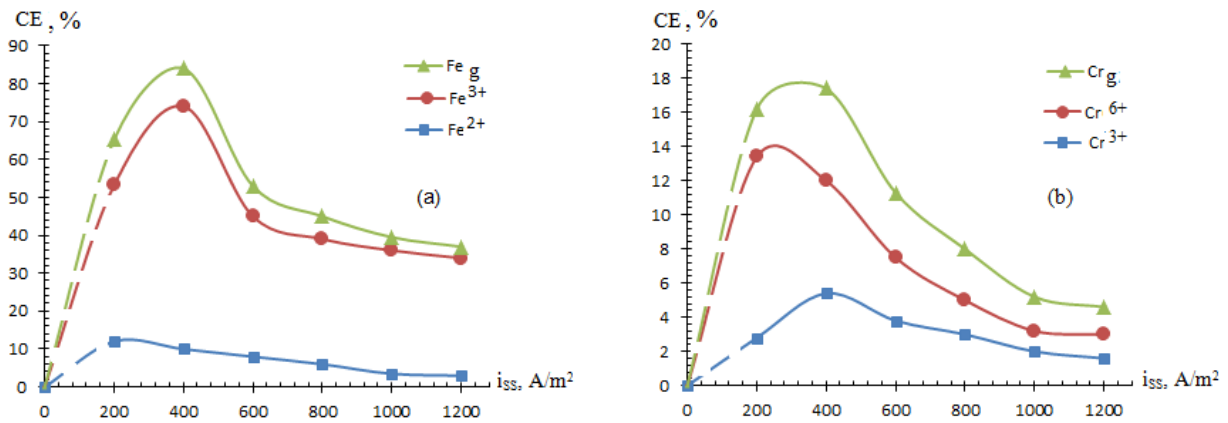
| C | O | Al | Si | S | Ti | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu |
|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| 4,45 | 0,94 | 0,04 | 0,51 | 0,05 | 0,24 | 18,79 | 1,72 | 63,83 | 9,21 | 0,22 |

After the electrolysis, Fe^{2+} ions in the electrolyte composition was detected by the permanganometric titration, while Fe^{3+} ion by the complex ionometric titration [17]. A photometric method was used for the analysis of chromium (VI) and its total ions. To determine the chromium (III) ions, the total amount of chromium ions was determined by adding ammonium sulfate and silver nitrate to Cr^{3+} ions contained in the electrolyte and oxidizing it till Cr^{6+} ions. The mass of chromium (III) ions was calculated by removing the mass of chromium (VI) ions from the total mass of chromium ions [18]. Since the mass of nickel was very low in the alloy, its detection in the electrolyte composition was impossible. This is due to the positive value of its standard potentials relatively to iron and chromium.

The following reactions may take place in the anodic half-period by polarization stainless steel electrode by alternative current with a titanium electrode [19]:

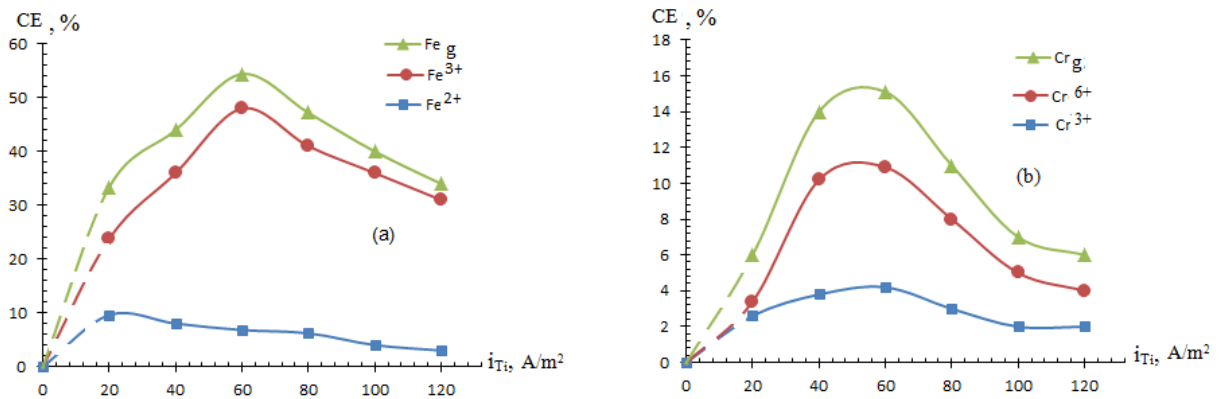


In the electrochemical dissolving process of the alloy on the basis of Fe-Cr in the acidic media, the effect of the current density in the steel electrode was investigated from 200 A/m² to 1200 A/m² (Figure 1). During the experimental work, when the value of the current density in the SS electrode was increased from 200 A/m² to 400 A/m², the CE of the alloy dissolution increased from 65.2% to 84% for iron ions and 15% for total chromium ions. As the current density value was increased further, a decrease in the current efficiency was observed. This is due to the increase in the rate of additional reactions by increasing the current density.



$i_{Ti}=60 \text{ kA/m}^2$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.5 \text{ M}$, $t=0.5 \text{ h}$, $v=50 \text{ Hz}$, $t=20^0\text{C}$

Figure 1 - Effect of the current density in the stainless steel electrode on the current efficiency of the alloy dissolution: (a) is the iron ions, (b) is the chromium ions



$i_{ss}=400 \text{ kA/m}^2$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.5\text{M}$, $t=0.5 \text{ hour}$, $v=50 \text{ Hz}$, $t=20^0\text{C}$

Figure 2. Effect of the current density in the titanium electrode on the current efficiency of the stainless steel electrode dissolution: (a) is iron ions, (b) is chromium ions

The impact of the current density in the titanium electrode on the dissolution process of the stainless steel electrode is illustrated in Figure 2. An increase of the current density when increasing the current density value from 40 kA/m² to 60 kA/m² can be explained by the appearance of an oxide layer with "valve" properties on the titanium electrode surface in the anodic half-period [20]. A further increase of the current density in the titanium electrode has led to a reduction in the current efficiency of the steel

electrode dissolution since the surface structure of the oxide layer in the titanium electrode changes and becomes loose due to the increase in current density and its current correction properties reduce.

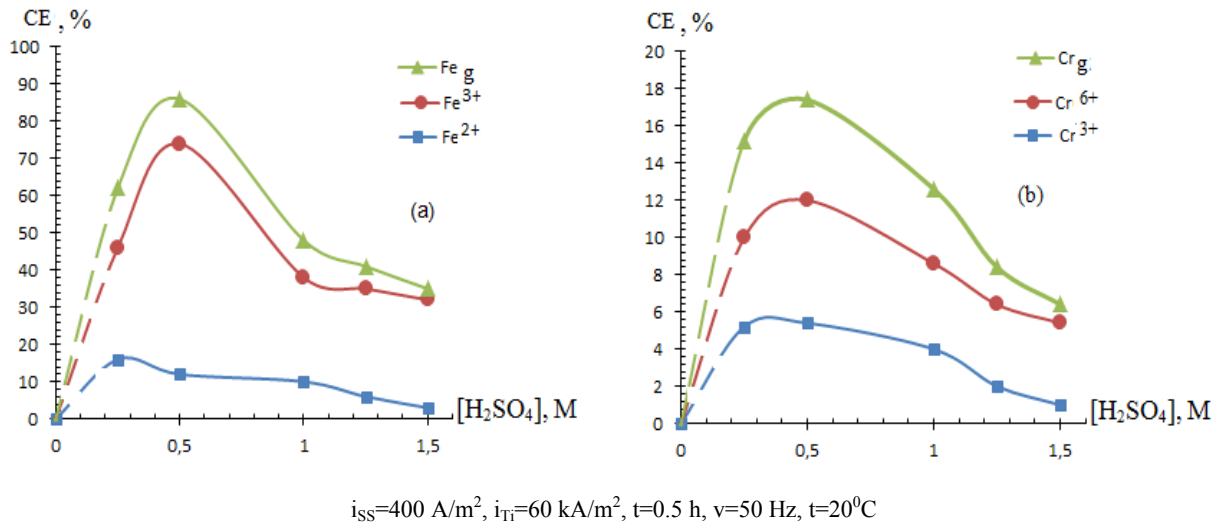


Figure 3 - Effect of the sulfuric acid concentration on the current efficiency of stainless steel electrode dissolution: (a) is iron ions, (b) is chromium ions

The effect of sulfuric acid concentration on the CE of the SS electrode dissolution polarized by the alternating current was studied from 0.5 to 1.5 M (Figure 3). According to the research results, the current efficiency of the stainless steel electrode dissolution increased to 0.5 M. Further, a decrease in the CE was observed when the acid concentration was increased. This can be explained by the fact that as electrolyte concentration increases, the ionic motion slow down, as the sulfate ions increase, the anode partial release of oxygen increases, and the SS electrode passivate.

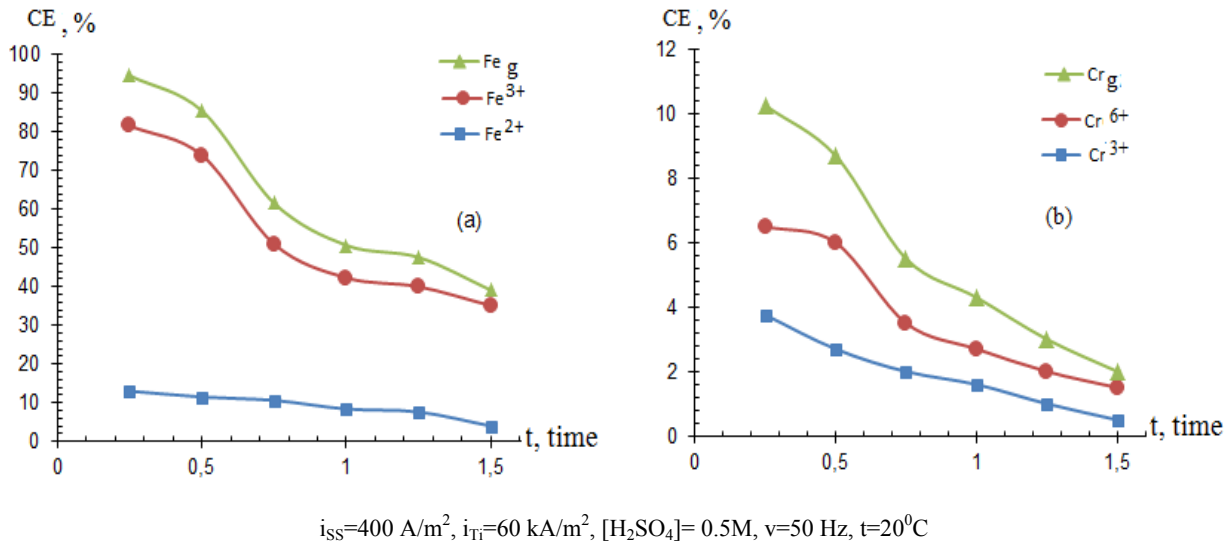
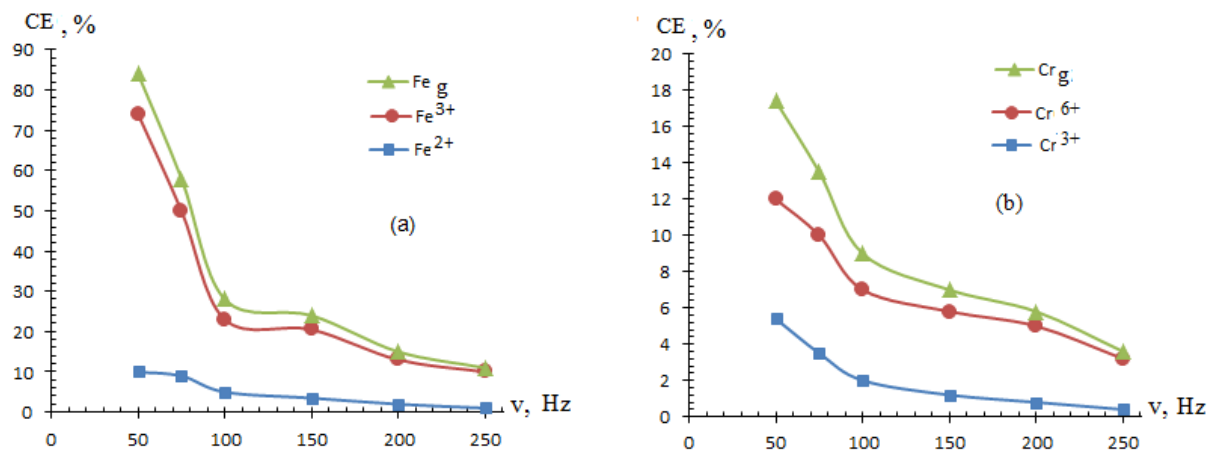


Figure 4 - Effect of the electrolysis duration on the current efficiency of stainless steel electrode dissolution: (a) is the iron ions, (b) is the chromium ions

The impact of electrolysis duration on the current efficiency of the stainless steel electrode dissolution is shown in Figure 4. The more the electrolysis duration increases, the more the current off of the steel electrode dissolution decreases. As the electrolysis duration increased, a gradual passivation of electrodes with iron and chromium products with poorly soluble electrolysis products was observed.



$$i_{SS}=400 \text{ A/m}^2, i_{Ti}=60 \text{ kA/m}^2, [\text{H}_2\text{SO}_4]=0.5\text{M}, t=0.5 \text{ hour}, t=20^\circ\text{C}$$

Figure 5 - Effect of alternating current frequencies on the current flow of the stainless steel electrode dissolution: (a) is the iron ions, (b) is the chromium ions.

A decrease in the chromium ions formation and in the CE of stainless steel electrode dissolution due to the increase in the alternating current frequency can be seen in Figure 5. This can be explained by the incapability of alloy to provide the time required for direct oxidation of iron and chromium ions since the periods rapidly change in high current frequencies.

Thus, the effects of the basic electrochemical parameters on the stainless steel electrode dissolution polarized by the alternating current with the frequency of 50 Hz in the sulfuric acidic media were studied and the iron and chromium ions dissolution with high CE was detected. As a result, the effective conditions of the alloy dissolution were established: $i_{Ti} = 60 \text{ kA/m}^2$, $i_s = 400 \text{ A/m}^2$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ M}$, $t = 20^\circ\text{C}$, $v = 50 \text{ Hz}$. The fact that the CE of the formation of iron (II), iron (III) and chromium (III), chromium (IV) ions in the sulfuric acid solution was 10%, 74% and 5.4%, 12% respectively under these effective conditions was shown for the first time.

REFERENCES

- [1] Koloskov M M, Dolbenko E T, Kashirsky Yu V (2001) Mark of steels and alloys [Marochnik staley i splavov]. M.: Mechanical engineering. ISBN 5-217-02992-7
- [2] Wenyong Wu, Shengsun Hu, Junqi Shen, Li Ma, and Jian Han (2014) Sensitization of 21% Cr Ferritic Stainless Steel Weld Joints Fabricated With/Without Austenitic Steel Foil as Interlayer, *Solid State Electrochem*, 24:1505–1515 DOI: 10.1007/s11665-015-1409-1. (In Eng)
- [3] Arzamasova V B, Cherepakhina A A (2007) Material Studies and Technology of constructional materials [Materialovedeniye i tekhnologiya konstruktsionnykh materialov]. M., Publishing Center "Academy", Moscow. ISBN:978-5-7695-4186-5
- [4] RMG 72-5632. Highly alloyed steel and corrosion-resistant and heat resistant alloys [Stali vysokolegirovannyye i splavy korroziionnostoykiye, zharostoykiye i zharoprochnyye]. Moscow, Russia, 2017. (In Russian)
- [5] Shlyamnev A P et al. (2000) Corrosion-resistant, heat-resistant and high-strength steels and alloys [Korroziionnostoykiye, zharostoykiye i vysokoprochnyye stali i splavy]. Moscow, Russia. ISBN 5-89594-028-5
- [6] Zamaletdinov I I (2007) Corrosion and protection of metals [Korroziya i zashchita metallov]. Perm: Publishing house of Perm State Technical University. ISBN:978-5-88151-833-2
- [7] Liou Y M, Chiu S Y, Lee C L and Shih H C (1999) Electrochemical pitting behaviour of type 321 stainless steel in sulfide-containing chloride solutions, 29: 1377-1381. (In Eng)
- [8] Rybalka K V, Beketaeva L A, and Davydov A D (2006) Electrochemical Behaviour of Stainless Steel in Aerated NaCl Solutions by Electrochemical Impedance and Rotating Disk Electrode Methods, *Russian Journal of Electrochemistry*, 42: 421-425. DOI:10.1134/S1023193506040136. (In Eng)
- [9] Mercedes Sánchez, Hitham Mahmoud, Maria Cruz Alonso (2012) Electrochemical response of natural and induced passivation of high strength duplex stainless steels in alkaline media. *J Solid State Electrochem*, 16:1193–1202 DOI 10.1007/s10008-011-1498-1. (In Eng)

- [10] Tuyrin A G (2004) The Diagram of Electrochemical Equilibrium of 12X18H10T Steel. Protection of Metals, 3:263-271. DOI:0033-1732/04/4003-0,240. (In Eng)
- [11] Bayeshov A (2011) Electrochemical processes with polarization by nonstationary currents [Elektrokhimicheskiye protsessy pri polarizatsii nestatsionarnymi tokami]. News of NAS RK, Chemistry, 2: 2-23. (In Kazakh)
- [12] Bayeshov A, Kadirbayeva A, Baeshova A.K. et al. (2016) Method for the production of ferrous sulfate [Sposob polucheniya sul'fata zheleza]. Preliminary Patent of the Republic of Kazakhstan [Predvaritelnyi patent Respubliki Kazakhstan]. (In Kazakh)
- [13] Dzhunusbekov M M, Bayeshov A (2001) The behaviour of chromium under polarization by alternating current in a solution of sulfuric acid [Povedeniye khroma pri polarizatsii peremennym tokom v rastvore sernoy kisloty]. International conference "Young Scientists - 10th Anniversary of Kazakhstan's Independence". - Almaty: KNTU named after K. Satpayev, Kazakhstan. P.499 -502.
- [14] Nurdillayeva R N, Khamrakulova M A (2016) Electrochemical method of obtaining iron powder. 3 (31): 20-23. (In Russian)
- [15] Safonov V A, Vykhodtseva L N, Edigaryan A A, Aliev A D, Molodkina E B, Danilov A I, Lubnin E N, and Polukarov Y M (2000) Corrosion–Electrochemical Behaviour of Chromium Deposits Obtained from Sulfuric Acid Solutions Containing Oxalates, Russian Journal of Electrochemistry, 2:148-156. DOI: 1023-1935/01/3702. (In Eng)
- [16] Marijan D, Gojić M (2002) Electrochemical study of the chromium electrode behaviour in borate buffer solution, Journal of Applied Electrochemistry 32:1341-1346. DOI: 10.1023/A:1022674100306. (in Eng).
- [17] Trifonova A N, Melsitova I V (2011) Qualitative and quantitative analysis [Kachestvennyy i kolichestvennyy analiz]. Minsk, Belarus. ISBN 978-985-476-901-1.
- [18] RMG 78-12350. Alloyed and highly alloyed steel. Methods for determining chromium [Stali legirovannyye i vysokolegirovannyye. Metody opredeleniya khroma]. Moscow, Russia, 2017. (In Russian)
- [19] Volkov A I, Zharsky I M (2005) Great chemical catalog [Bol'shoj himicheskij spravochnik]. Modern school, Russia. ISBN 985-6751-04-7
- [20] Nurdillayeva R N, Kadirbayeva A S (2013) Investigation of the electrochemical dissolution of Constantine electrode with alternating current polarization [Konstantin elektrodynyn elektrohimiya erü ereksheligin aynymaly tokpen polarizatsijalau arkyly zertteu]. 1 (69): 51-58. (In Kazakh)

ӘОЖ 544.6:691.714.018.8 МРНТИ 31.15.33

Ә.Б. Бәешов¹, Р.Н. Нүрділлаева², Н.Ж. Ташкенбаева², М.Ә. Өзлер³

¹«Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;

²Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан;

³Мугла Сыйтқы Кочман университеті, Мугла, Түркия

АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТОТ БАСПАЙТЫН БОЛАТТЫҢ ЕРУІ

Аннотация. Ұсынылған жұмыста күкірт қышқылы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған тот баспайтын болат (12X18H10T) электродының еруі зерттелінді. Темір-хром негізіндегі құйманың электрохимиялық еруінің ток бойынша шығымына тот баспайтын болат электродындағы ток тығыздығының (200-1200 А/м²), титан электродындағы ток тығыздығының (20-120 кА/м²), күкірт қышқылы ерітіндісі концентрациясының (0,25-1,5 М), электролиз ұзақтығының (0,25-1,5 сағ) және айнымалы ток жиілігінің (50-250 Гц) әсерлері зерттелді. Алдын-ала зерттеу жұмыстары айнымалы токпен поляризацияланған екі тот баспайтын болат электродтарының нашар еритіндігін көрсетті. Ал, тот баспайтын болат электродының бірін титан сымымен алмастырғанда, құйманың Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺ иондарын түзе қарқынды еритіндігі анықталды. Мұны титан электродының вентильдік қасиет көрсетуімен түсіндіруге болады. Тұрақты токпен поляризацияланғанда құйманың анағұрлым төмен ТШ еритіндігі байқалды (жалпы темір иондары үшін 12,7%, жалпы хром иондары үшін 3,9%). Айнымалы токпен поляризацияланған тот баспайтын болат электродындағы ток тығыздығын 400 А/м² дейін жоғарылатқанда құйманың еруінің ток бойынша шығымы максималды мәнді көрсетті (жалпы темір иондары үшін 84%, ал жалпы хром иондары үшін 17%). Титан электродындағы ток тығыздығының оңтайлы жағдайы анықталып, 60 кА/м² ток тығыздығында темір иондарының түзілуінің ТШ 54%, ал жалпы хром иондары бойынша 15% құрады. Тот баспайтын болат электродының еруінің ток бойынша шығымы күкірт қышқылының концентрациясы 0,5 М кезінде максималды мәнді көрсетті. Электролиз ұзақтығының және айнымалы ток

жилігінің әсерінен тот баспайтын болат электродының еруінің ток бойынша шығымы төмендейтіндігі анықталды.

Түйін сөздер: тот баспайтын болат, айнымалы ток, күкірт қышқылы, темір, хром, электролит.

УДК 544.6:691.714.018.8 МРНТИ 31.15.33

А.Б. Башов¹, Р.Н. Нурдиллаева², Н.Ж. Ташкенбаева², М.А. Озлер³

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан;

²Международный казахско-турецкий университет им. Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан;

³Университет Муглы имени Сыткы Кочман, Мугла, Турция

РАСТВОРЕНИЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Аннотация. В данной работе исследовано растворение нержавеющей стальной (12X18H10T) электрода при поляризации переменным током с частотой 50 Гц в растворе серной кислоты. Исследовано влияние плотности тока на нержавеющей стальном электроде ($200-1200 \text{ А/м}^2$), плотности тока на титановом электроде ($20-120 \text{ кА/м}^2$), концентрации серной кислоты ($0,25-1,5 \text{ М}$), продолжительности электролиза ($0,25-1,5$ часа) и частоты переменного тока ($50-250 \text{ Гц}$) на электрорастворение сплава на основе железо-хром. Предварительные исследования показали, что при поляризации двух электродов из нержавеющей стали переменным током сплавы практически не растворяются. А при замене одного из электродов из нержавеющей стали на титановую проволоку сплав интенсивно растворяется с образованием ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} . Это можно объяснить вентильным свойством титанового электрода. При поляризации постоянным током наблюдалась более низкая ВТ растворения сплава ($12,7\%$ для ионов общего железа, $3,9\%$ для ионов общего хрома). При увеличении плотности тока на электроде из нержавеющей стали до 400 А/м^2 , скорость растворения сплава достигла максимальное значение (84% для ионов общего железа и 17% для ионов общего хрома). Оптимальная плотность тока титанового электрода установлена при плотности 60 кА/м^2 с ВТ 54% образования ионов общего железа и 15% ионов общего хрома. При концентрации серной кислоты $0,5 \text{ М}$ ВТ растворения нержавеющей стальной электрода показал максимальное значение. Установлено, что при увеличении продолжительности электролиза и частоты переменного тока ВТ растворения электрода из нержавеющей стали уменьшается.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, переменный ток, серная кислота, железо, хром, электролит.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 53 – 58

Zh. N. Komekbay, Z. B. Halmenova, A. K. Umbetova, A.G Bisenbay

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

E-mail: jaziko_94_21@mail.ru, zaure.halmenova@mail.ru, alma_0875@mail.ru, aimanka.b-97@mail.ru

**PHYTOCHEMICAL ANALYSIS AND DEVELOPMENT
OF PRODUCTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPLEX
ON THE BASIS OF RAW MELISSA OFFICINALIS L**

Abstract. In this study, there was developed a comprehensive study of wild and cultured plants of the genus *Melissa* (*Melissa officinalis* L). It was determined the purity of the raw materials: moisture, total ash, ash insoluble in 10% HCl, sulphate ash, extractives. Macro- and microelement composition of total ash by atomic absorption spectroscopy was analyzed. The analysis of the component composition of the main classes of natural substances was conducted. There were worked out the basic technological parameters of obtaining biologically active complex of the studied plant species by varying the nature of the extractant, its ratio of raw materials, time, and frequency extraction.

Key words: *Melissa officinalis* L, extractives, moisture content, total ash, ash insoluble in HCl, sulphate ash, macro- and microelement composition, atomic absorption spectroscopy, phytochemical analysis.

One of the priorities of the development of home science and practice of chemistry of natural compounds is the more complete use of own resources of wild and cultivated plant raw materials and the creation of effective drugs based on it, affordable and not inferior in quality to foreign analogues. Among natural biologically active compounds used for the treatment of upper respiratory tract diseases, special attention should be paid to plants of the family *Lamyaceae* Lindl (clear flow) [1].

The genus *Melissa* (*melissa*) includes from 2 to 10 species. It grows like a weed plant in orchards, roads, fields, occasionally wild in the lower belt of mountains, and this plant is also cultivated. The most valuable species is *Melissa officinalis* L (lemon balm), home to which is the eastern Mediterranean region. Cultivate melissa medicinal in many countries of the world, where it is registered as pharmacopoeial plants.

In the culture this plant is introduced throughout Europe and North America and in Kazakhstan the plant is introduced in the regions like South Kazakhstan (Shymkent), Zhambyl (Taraz), Kyzylorda, Almaty regions. Wild species of *Melissa officinalis* L are common in Central and Southern Europe, the Caucasus, Middle and Near Asia, North Africa and North America [2].

The biological value of the raw material of lemon balm is caused by a complex of biologically active substances, such as ether compounds, phenolic substances, vitamins.

Phenolic compounds of *Melissa officinalis* are represented by phenolcarboxylic acids and their derivatives, flavonoids and coumarins. Analysis of literature data shows that, in the lemon balm medicated grown in Europe, n-coumaric, ferulic, kaftaric and coffee acids have been identified. Other researchers have identified rosemary, coffee and protocatechuic acids.

In addition, flavonoids, the glycosides of luteolin and apigenin, are characteristic of this plant. The aqueous extract of lemon balm contains hydrolysable tannins in an amount of 4.32% and flavonoids in an amount of 2.06% [3].

Healing properties of the aerial part of the lemon balm are caused by the high content of essential oil. Its most characteristic components are monoterpenes - citral, geraniol, nerol, citronellol, citronellal. Melissa essential oil also contains linalool, geranylacetate, myrcene, n-cymene, beta-cariophyllene oxide, beta-cariophyllene and other terpenoids, and more than 200 compounds have been isolated and described in total.

The second group of components of essential oil are phenylpropanoids, among which the most characteristic is rosmarinic acid. Phenylpropanoids are a class of plant organic compounds of the aromatic series, which are synthesized in a shikimate way, mainly through the amino acid phenylalanine. A characteristic structural fragment is a benzene ring with a branched three-carbon chain attached to it. Phenylpropanoids have a wide range of functions - protection from herbivorous animals and microbial diseases, protection against ultraviolet light, serve as structural components of cellular stains, pigments, act as signal molecules. Phenylpropanoids are also represented by ethyl ester of rosmarinic acid, caffeic acid, chlorogenic acid, n-coumaric acid, ferulic acid and synapic acids. The content of rosmarinic acid in melissa leaves is from 0.54 to 1.79% [4].

Melissa leaves also contain triterpenes - ursolic and oleanolic acids (0.50% and 0.17%, respectively) and their derivatives, terpenoids - nerol, geraniol, nerolic acid glucosides. They are found bitterness, coumarins (esketuin), up to 5% tannins, succinic acid, mucus, tetrasaccharide stachyose (a combination of two galactose residues with glucose and fructose), carotene (0.007-0.01%), vitamins C (0.15 %), B1, B2, E [1, 2].

Melissa is widely used in medicine, in the perfumery, cosmetics and food industries in many countries. Raw melissa has sedative, spasmolytic, immunomodulating, antidepressant, antihistamine, antioxidant, anti-inflammatory and antimicrobial effects. In addition, it was found that this plant has antiviral activity against viral infections, such as smallpox, influenza, herpes [5].

Medicines, which include lemon balm, have pronounced soothing, antispasmodic and carminative properties. It has been established that melissa shows an easy hypnotic effect. Such pharmacological activity is mainly due to the components of the essential oil. Sedative and spasmolytic effects are manifested with the application of small doses of lemon balm, and the subsequent increase does not enhance these effects [6].

In the seeds of lemon balm it contains up to 20% of fatty oil as it contains up to 20% of fatty oil.

Melissa tincture shows protective effect with experimental stomach ulcer. At the same time, it is established that it enhances the motility of the stomach, has choleric and haemostatic properties. In the experimental animals, the antispasmodic effect of melissa has been established. Its tincture reduces the tension of the smooth muscles of the intestine, shows bronchodilator properties.

Melissa essential oils show anti-inflammatory, bacteriostatic and antiviral properties. Japanese scientists conducted a study of the antimicrobial activity of essential oil components of the plant *Melissa officinalis* L against a number of pathogenic fungi and microbacteria of tuberculosis. The most active were aldehydes (citral, citronelal), and less active alcohols (geraniol) essential oil of the plant [7].

The purpose of the research work is to substantiate the possibility of using the cultivated and wild-growing species *Melissa officinalis* L, introduced under the conditions of the Almaty region to obtain an extract with the subsequent study of the chemical composition.

The objects of the study are samples of a plant of the family *Lamiaceae* genus *Melissa* (*Melissa*) and its appearance *Melissa officinalis* L (*Melissa officinalis*). Raw materials were individually cultivated at the experimental site of the laboratory of medicinal plants of the institute of phytointroduction and botany under the Ministry of Science and Education of the Republic of Kazakhstan, the city of Almaty and the wild type of lemon balm prepared in Almaty region.

Experimental part and discussion

The selection of raw material is determined by its former prisms and personal indications (to exert, to keep, to contain explosive substances).

All the indications of the distribution were determined by the methods of the SP RK, the Euphemistic Map and other literature sources [8, 9]. The data are presented in Table 1.

Table 1 – Numerical requirement for publication of the type of *Melissa officinalis* L

| References are requested | Plant <i>Melissa officinalis</i> L | |
|---|------------------------------------|--------------|
| | Cultured | Wild-growing |
| Implication,% | 5,36 | 4,42 |
| Total wt% | 7,91 | 10,60 |
| Sulphate Salt,% | 15,36 | 15,74 |
| HCl of ash,% | 13,80 | 14,68 |
| Containment of detective substances (70% alcohol) | 41,40 | 38,03 |

As can be seen from the data presented in Table 1, the resistance of the plant in a plant of the cultivated species (5.36%) is greater than that of the plant in the sample of the wild-growing species (4.42%) less.

The content of extractives in medicinal plant raw materials is an important numerical indicator that determines its good quality, especially for those types of raw materials in which the quantitative determination of active substances is not carried out.

Depending on the chemical composition of the medicinal plant material and the solvent used, certain active and concomitant substances pass into the extraction.

The solvent, which should be taken when determining extractive substances, is indicated in the relevant specification for this type of raw material. Usually it is the same solvent that is used when preparing a tincture or extract from this raw material. Most often it is ethyl alcohol (50 or 70%) or water.

From the data of Table 1 it follows that the greatest amount of extractive substances is extracted by the cultivated plant species.

In the plant raw material, the ash of total, sulfate ash, ashes are insoluble in 10% HCl, which is the residue after treatment with the total HCl ash and consists mainly of silicates, which are a natural component for some objects, but more often the result of contamination of the raw materials with sand, earth and stones. Thus, the increased content of insoluble in hydrochloric acid part of the ash indicates a significant content in the vegetable raw material of the mineral impurity. The amount of sulfate ash is commensurate with the content of metals in plants that form sulfate-insoluble in water. The content of all ash species in the aerial part of the plant does not exceed the maximum acceptable value for pharmacopoeial samples.

The next parameter of the definition is the mineral composition. The investigated plant species have a high ash content.

Mineral elements by their content in the plant are divided into macroelements, microelements and ultramicroelements. The macroelements include Na, K, Ca, Mg, their content in the ash is measured in hundredths of a percent. Microelements: Zn, Cu, Ni, Mn, Fe.

The aboveground part contains macro elements: K, Ca, Na, Mg; microelements: Mn, Fe, Cu, Zn, Ni. *Potassium and sodium* play a leading role in regulating the water-salt balance and acid-base balance of the body. *Calcium* plays a huge role in the life of the human body. The human body contains 1000-1200 g of calcium, 99% - is included in bone tissue, dentin, enamel of the teeth, and 1% plays an extremely important role as intracellular calcium, blood calcium and tissue fluid, that is, it plays an important role in the formation of bones. *Magnesium* participates in many processes occurring in the body - in energy production, glucose assimilation, neurotransmission, protein synthesis, bone tissue building, regulation of relaxation and tension of blood vessels and muscles. *Manganese* affects the development of the skeleton, participating in the process of osteogenesis, and therefore is necessary for normal growth. Manganese participates in the reactions of immunity, in blood and tissue respiration, supports reproductive functions, participates in the regulation of carbohydrate and lipid metabolism. *Zinc* is part of the active center of several hundred metal-enzymes. It is necessary for the functioning of DNA and RNA polymerases, which control the processes of transmission of hereditary information and the biosynthesis of proteins, and thereby the reparative processes in the body. *Nickel* is involved in stimulating the processes of hematopoiesis, the activation of certain enzymes. It has a high ability to enhance redox processes in tissues. Nickel in combination with cobalt, iron, copper participates in the processes of hematopoiesis, and independently - in the exchange of fats, providing cells with oxygen. In certain doses, it activates the action of insulin. *Iron* is the most important trace element, takes part in respiration, hematopoiesis, immunobiological and oxidation-reduction reactions, is part of more than 100 enzymes [10, 11].

In the total ash, the content of macro- and microelements was determined by atomic absorption spectroscopy. The data are presented in Table 2-3.

From the data of Tables 2 and 3, it should be noted that the greatest amount of macro- and microelements is in the plant *Melissa officinalis L*, a wild-growing species. In the above-mentioned mass of the cultivated and wild-growing species, the predominant micelles are Fe. In the cultivated form of the plant, an increased content of macroelements as K, Na, Ca and in the wild form Mg and K is noted. The content of heavy metals does not exceed the maximum permissible norms [11].

Table 2 - Macroelements content - K, Ca, Na, Mg

| Macroelements | Plant <i>Melissa officinalis</i> L | |
|---------------|------------------------------------|-----------------------|
| | Cultured, % | Wild-growing, % |
| K | $1.173 \cdot 10^{-3}$ | $0.737 \cdot 10^{-3}$ |
| Na | $0.802 \cdot 10^{-3}$ | $0.221 \cdot 10^{-3}$ |
| Ca | $0.639 \cdot 10^{-3}$ | $0.178 \cdot 10^{-3}$ |
| Mg | $0.313 \cdot 10^{-3}$ | $1.401 \cdot 10^{-3}$ |

Table 3 - Micronutrients content of Fe, Zn, Mn, Cu, Ni

| Microelements | Plant <i>Melissa officinalis</i> L | |
|---------------|------------------------------------|-----------------------|
| | Cultured, % | Wild-growing, % |
| Cu | $0.716 \cdot 10^{-3}$ | $0.394 \cdot 10^{-3}$ |
| Fe | $4.387 \cdot 10^{-3}$ | $1.266 \cdot 10^{-3}$ |
| Mn | $0.361 \cdot 10^{-3}$ | $0.677 \cdot 10^{-3}$ |
| Ni | 0 | $0.502 \cdot 10^{-3}$ |
| Zn | $0.486 \cdot 10^{-3}$ | $0.335 \cdot 10^{-3}$ |

A comparative phytochemical analysis of the above-ground mass of the plant on the main classes of biologically active substances was carried out. The data are presented in Table 4.

Table 4 - Phytochemical analysis of the distribution of *Melissa officinalis* L cultivated and wild-growing species

| BAS | Developers | <i>Melissa officinalis</i> L | |
|------------------|-------------------|------------------------------|---------------|
| | | Cultured | Wild-growing |
| Carbohydrates | o-toloidin | green | green |
| Tannins | ZHAK | blue | blue |
| | FeCl ₃ | blue | blue |
| Flavonoids | NH ₃ | yellow | yellow |
| | AlCl ₃ | bright yellow | bright yellow |
| | SiHNO | orange-red | orange-red |
| Cataracts | KMnO ₄ | bleaching | bleaching |
| Alkaloids | Phosphoric acid | bleaching | bleaching |
| Amino acids | ninhydrin | purple | purple |
| Carboxylic acids | urea | brown | brown |
| | MgAc ₂ | - | - |

Through phytochemical analysis using diagnostic gums in the aerial part of a plant of the type *Melissa officinalis* L, there were discovered the main groups of biological active substance such as tannins, amino acids, alkaloids, phenolic compounds, organic acids, flavonoids, carotenoids [12].

Method of paper chromatography in the use of reliable samples in the following types of pockets identified carbohydrates and amino acids.

The optimal technology for isolating the extract from the melissa plant was developed taking into account the requirements of the SP RK for the processing of plant raw materials [13, 14].

An important parameter in the technology of obtaining a plant extract is the ratio of raw materials and solvent from 1: 4 to 1: 8. Over 5 g of the aboveground part was extracted with different volumes of 50%, 70%, 90% ethyl alcohol. The constant factors of the extraction process were: extraction time (24 hours) and temperature (23-25 ° C). These parameters for obtaining the plant extract are shown in Table 5.

From these tables it follows that the optimal extractant was 70% ethanol. The greatest yield of the percentage of the extract shows extraction with 70% ethanol at a feed: extractant ratio of 1: 8, the amount of dry extract in cultivated form was 7.94%, and in the wild 10.264%.

Another important parameter in the technology of extracting extracts is the ratio of the selected extract with the custome. To determine the optimum volume, the selected extractor changes the content of

the raw material and the filter from 1: 5 to 1: 8. To 5 g of the nasis part of the cultivated and wild-growing species *Melissa officinalis L* 70% ethyl alcohol. With this constant factor, the process of extraction was: time of extraction (24 hours) and temperature (23-25 ° C). The data are presented in Table 6.

Table 5 - Determination of the optimum extractant for the extraction of the raw materials

| m,г const | Solvents | t, hour const | T, °C const | m(r):v (ml) | The amount of dry extract,% <i>Melissa officinalis L</i> | |
|--------------|-------------|------------------|----------------|----------------|---|--------------|
| | | | | | Cultured | Wild-growing |
| 5 | 50% ethanol | 24 | 23-25°C | 1:4 | 0,528 | 0,783 |
| | | | | 1:6 | 2,501 | 2,670 |
| | | | | 1:8 | 5,124 | 8,574 |
| 5 | 70% ethanol | 24 | 23-25°C | 1:4 | 2,604 | 3,211 |
| | | | | 1:6 | 3,25 | 4,454 |
| | | | | 1:8 | 7,94 | 10,264 |
| 5 | 90% ethanol | 24 | 23-25°C | 1:4 | 0,447 | 0,695 |
| | | | | 1:6 | 1,121 | 1,880 |
| | | | | 1:8 | 3,344 | 3,212 |

Table 6 - Determination of the optimum ratio of raw material and extractant

| | | | | |
|--|--------------|---------|---------|---------|
| Mass of raw materials, g const | | 5 | 5 | 5 |
| Extraction time, hour, const | | 24 | 24 | 24 |
| Extraction temperature, ° C const | | 23-25°C | 23-25°C | 23-25°C |
| Ratio of raw materials (g) and extractant (ml) | | 1:4 | 1:6 | 1:8 |
| V2 volume of the filtered extract, ml | Cultured | 3,5 | 5,0 | 9,5 |
| | Wild-growing | 4,0 | 6,7 | 11,3 |
| Extraction amount,% | Cultured | 1,76 | 3,25 | 5,24 |
| | Wild-growing | 2,24 | 4,62 | 6,89 |

With the selected extract (70% ethanol), the optimum value of the extract 1:8 is shown in cultivated form, the amount of the extract is 5.24%, and in the dicorbic form 6.89%; at a temperature of 24-25 ° C and a time of 24 hours.

The accuracy of the parameters of the parameters "raw-extractor" is determined primarily by economic measures, as for a business, but the amount of the used extrac- tor is significant.

Determination of the extraction time is an important parameter, so it is necessary to determine when the entire complex of biological active substances is recovered. The influence of the extraction time of the raw material on the yield of the extract was studied. Extraction was carried out with 70% ethanol at a raw material: extractant ratio of 1: 8. The data are presented in Table 7.

Table 7 - Determination of extraction time

| Extractant (ml), const | | 70% ethanol | 70 % ethanol | 70 %ethanol |
|---|--------------|-------------|--------------|-------------|
| Ratio of raw materials (g) and extractant (ml), const | | 1:8 | 1:8 | 1:8 |
| Time, (hour) | | 24 | 48 | 72 |
| V2 volume of the filtered extract, ml | Cultured | 17 | 2 | 7 |
| | Wild-growing | 13 | 8 | 11 |
| Extraction amount,% | Cultured | 0.3939 | 0.0605 | 0.1365 |
| | Wild-growing | 0.2902 | 0.2785 | 0.2336 |

On the basis of these arguments and the data obtained, the following regime was proved to be optimal: extraction of 70% by ethanol in 24 hours at a temperature of no more than 23-25 ° C with raw materials: extractant ratio 1: 8. Under this regime, the amount of extract was 0.3939% cultivated, 0.2902% in the wild.

Acknowledgement. According to the results of the research work, a comparative analysis of the chemical composition of the above-ground part of the cultivated and wild-growing species of the family

Melissa (Melissa officinalis L) of the family *Lamiaceae* was performed; Technological parameters were worked out: different concentrations of extractants; dependence of the ratio of raw materials - solvent; the process dependence on time and the number of extractions. The optimum condition for obtaining a plant substance is an extractant of 70% ethyl alcohol, the ratio of extractant and raw material is 1: 8, extraction time is 24 hours, temperature is 23-25 ° C.

REFERENCES

- [1] Flopa Kazaxctana. Cemejctva *Melissa Lamiaceae Lindl.* T.6. Alma-Ata, **1963** c. 437-438. (in Russ.)
- [2] Zuzuk B.M. *Melissa lekarstvennaja (Melissa officinalis L.)* B.M. Zuzuk, R.V. Kucik. Provizor. **2002**. № 1. S. 36-39. (in Russ.)
- [3] Patora J. *Flavonoids from lemon balm (Melissa officinalis L., Lamiaceae)* J. Patora, B. Klimek: Acta Poloniac Pharmaceutica. **2002**. Vol. 59, № 2. P. 139-143. (in Eng.)
- [4] *Evaluation of phenolic acid derivatives and essential oil content in some Melissa officinalis L. varieties* Oniga, L. Vlase, A. Toiu [et al.] Farmacia. **2010**. Vol. 58, № 6.P. 764-769. (in Eng.)
- [5] *Antitherpes effect of Melissa officinalis L. extracts* Z. Dimitrova, N. Manolova, S. Pancheva [et al.] Acta Microbiol Bulg. **1993**. Vol. 29. R. 65-72
- [6] *Antioxidant activity of Melissa officinalis leaves.* E. Koksal, E. Bursal, E. Dikici [et al.] J. Med. Plant.Res. **2011**. Vol. 5, № 2. P. 217- 222. (in Eng.)
- [7] Мұпав'ева Д.А., Қал'мина Л.А., Яковлев Г.Р. *Фармакогнозика*. М.: Мед., **2002**. 656 с. (in Russ.)
- [8] *Gocudapctvennaja farmakopeja Pecpubliki Kazaxctan.* T. 1. Алматы: Izd. dom «Zhibek Zholy», **2008**. 592 с. (in Russ.)
- [9] European Pharmacopoeia. Strasburg, **2001**. P. 1705. (in Eng.)
- [10] Dobrynina N.A. *Biologicheskaja rol' nekotoryh himicheskix jelementov.* Himija v shkole. **1991**. №2. S. 6-14. (in Russ.)
- [11] Miftahova A.F. *Fitohimicheskoe izuchenie rastenij nekotoryh vidov semejstva jasnotkovyh.* Avtoref. dis. kan-ta. him. nauk. Алматы, **2002**. 23-25 S. (in Russ.)
- [12] *Xromatografija na bumage pod red.* Xajsa I.M., Maceka M. M.: «Nacional'naja literatura», **1962**. 852 s. (in Russ.)
- [13] P.A.Muzychkina, D.Ju.Kopul'kin, Zh.A.Abilov *Kachectvennyj i kolichestvennyj analiz osnovnyx grupp BAV v lekarstvennom pactitel'nom cyp'e i fitoppeparatax.* Алматы: Қазақ университеті, **2004**. 288с(in Russ.)
- [14] S.A. Minina, I.E. Kauhova. *Himija i tehnologija fitopreparatov.* М.: **2004** g.(in Russ.)

Ж.Н. Көмекбай, З.Б. Халменова, А.К. Үмбетова, А.Ф. Бисенбай

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

MELISSA OFFICINALIS L ӨСІМДІГІ НЕГІЗІНДЕ ФИТОХИМИЯЛЫҚ АНАЛИЗ ЖАСАУ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ КЕШЕН АЛУ

Аннотация. Бұл зерттеуде *Melissa (Melissa officinalis L)* тұқымдасына жататын өсімдіктің мәдени және жабайы түрлерінің кешенді негізі жетілдірілді. Шикізат сапалылығы: ылғалдылық, жалпы күлділік, HCl-да ерімейтін күлділік, сульфатты күлділік, экстрактивті заттар анықталды. Атомдық-абсорбциялық спектроскопиялық әдіспен жалпы күлділіктің макро- және микроэлементтік құрамы талданды. Талдау компоненттік құрамның негізгі кластары табиғи заттар. Зерттелініп отырған өсімдік түрлерінен экстрагенттің табиғатын, оның шикізатпен қатынасын, экстрактілеу уақыты мен жиілігін өзгерте отырып, биологиялық белсенді кешенді алу технологиясы өңделді.

Түйін сөздер: *Melissa officinalis L*, экстрактивті заттар, ылғалдылық, жалпы күлділік, HCl да ерімейтін күлділік, сульфатты күлділік, макро- және микроэлементтік құрамы, атомдық-абсорбциялық спектроскопия, фитохимиялық анализ.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 59 – 62

UDC 581.143.6

A. Mamyrbekova¹, A.B. Bayeshov², M.K. Kasymova³, A. Mamyrbekova¹¹A. Yasawi International Kazakh-Turkish university, Turkestan, Kazakhstan;²D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;³M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent, Kazakhstan)E-mail: aigul_akm@mail.ru**INFLUENCE OF PERFLUORODECALIN WITH GAS TRANSPORT
FUNCTION ON GROWTH OF MICROORGANISMS**

Abstract. In the work influence of perfluorodecalin on growth and development of microorganisms of different groups is investigated. Entering into liquid nutrient mediums perftororganical connections with gas-transport function is shown, that, in particular perfluorodecalin in concentration of 0.2-2 % provides a gain of a biomass of microorganisms. The opportunity of use of perfluorodecalin in biotechnological processes of cultivation bacteria of Rhodococcus, Escherichia, Pseudomonas and Bacillus and micomicetes Penicillium, Fusarium and Saccharomyces is shown. Investigation of influence of perfluorodecalin in Chapek-Dox media upon change of micromycethes biomass has a certain interest. Results of experiments testify that the maximal content of biomass quantity have been noted in each 48-96 hours at the growth of culture of micromycethes P. chrysogenum MB 104, F.moniliforme BY 245, F.graminearum 534, S. cerevisiae K on Chapek-Dox media with addition of 2 % of perfluorodecalin, concentration peak of biomass on the media without perfluorodecalin have been obtained on 48 hours later. Herewith maximum values of the biomass on media with perfluorodecalin in 2 times (penicill and fuzaries) exceed the maximums, reached on ambience without perfluorodecalin.

Key words: perfluorodecalin, microorganisms, biotechnological processes, gas-transport function, Chapek-Dox media.

Introduction. Lately development and putting into practice of modern technologies of microorganisms cultivation, obtaining of the microbe biomass and biological active compounds - products of activity of bacteria and micromycethes, have the major practical meaning. Nowadays the various nourishing products, protein preparations, amino acids, organic acids, spirits, physiological active substances - antibiotics, enzymes, hormones, facilitators of the growing, vaccines against infectious diseases of the person and animal, facilities of the fight with insect and rodent - a vermin of the agriculture are obtained by help of microorganisms.

The majority of microorganisms using by human in biotechnology for growth, development and production of biological active substances need oxygen for providing of high energetical exchange [1]. Oxygen is the most important elements using by the microorganisms for building of structural components of microbial cell, for energy obtaining, and it participates in various biochemical reactions, providing the processes for the microbe activity. Provision by oxygen or it's removal for anaerobes, as well as removal of exhaust fumes and metabolism products is one of the most important factors of efficiency of biotechnological processes, defining the productivity of their biomass accumulation and synthesis of biological active substances.

The majority of microorganisms using by human in biotechnology need oxygen during processes of development. It is known that more high output of target product is provided by the deeply cultivation in fluid nourishing media. For normal growth of aerobes in deep layer of media the aeration and improvement of condition for transport gaz into microorganisms cells are required [2].

Putting into medical practice of the new class of efficient and safe preparations with gaz transport function on the base of perftororganic compounds (PFOC) is typical for the end of 21th century. As a result of multiple investigations the variety of new preparation including Oxygent, Therox, Oxyflur (USA); Fluosol-DA (Japan); Emulsion II (China); Perftoran (Russia) has been created. Perftororganic compounds have complex of practically useful properties: high chemical and biological stability, absence of toxicity for living organisms, abilities to dissolve gases (until 50 % O₂, 200 % CO₂, 300 % C₂H₆ etc.) and change the permeability of the cell's membranes, herewith relieving transport of substances [3].

The review of the literature has shown that at present PFOC have usage in technique, medicine, cosmetologies, but usage of that class of compounds in biotechnology doesn't have discussion and realization. In this connection study of possibility of usage of fluid PFOC in composition of nourishing media for improvement of gastransport process of microorganisms cultures has the big interest.

The purpose of the present work is an estimation of possibility of usage of perfluorodecalin with gas transport function in biotechnology for improvement of cultivation processes of practically useful microorganisms.

Methods

The influence of putting into cultural media the various concentration of Perfluorodecalin on the growth of bacteria and microscopic fungi (micomycethes) have been investigated. Rhodococcus erythropolis BY 43, Escherichia coli M 17, Pseudomonas putida PP 44, Bacillus subtilis 3 from bacterial cultures, from micromycethes the strains of Penicillium chrysogenum MB 104, Fusarium moniliforme BY 245, Fusarium graminearum 534, Saccharomyces cerevisiae K have been used. Culture of given microorganisms have been choosen, because in biotechnology at production of practical useful products the big amount of strains of this species are used for gained of expensive antibiotics, eybiotics, micoproteins, food products, facilitators of the growing of plants - hibberelines. Pseudomonas and rodococcus are used as the kxenobiotics of biodestructirs.

For growth of bacteria and micromyhetes the meat-peptone bouillon and standard media: agar Chapek, media Chapek-Dox have been used [4]. For growing of streptomycethes and fuzariouz fungi the fluid nourishing media that contain starch - 3,0 %: (NH₄)₂C₄H₄O₆ - 0,05 %, (NH₄)₂SO₄ - 0,4 %; CaCO₃ - 0,8 %; K₂HPO₄ - 0,01 %; glucose - 1,5% (entered in sterile nourishing media); water until 100 % have been used. Cultivation are carried out in Erlenmeyer flask with capacity of 250 sm³ and volume of fluid nourishing media 80 sm³, that contains sowing cultures, corresponding strain, and from 0,2 to 2,0 % Perfluorodecalin. Growing have been carried out at the 27 °C and constant mixing with velocity of the rotation 230 rotations per minute, culture in flasks with media without Perfluorodecalin served as a checking culture in all experiments. The tests sampled in each 8 hours on 2 ml for determination of quantity alive cells of Pseudomonas and Rodococcus in cultural media by method of sowing of serial breedings on thick nourishing media on the base of meat-peptone agar (MPA) (table 1).

Table 1 - Growth of culture of bacteria Pseudomonas putida, Rhodococcus erythropolis, Escherichia coli and Bacillus subtilis on the meat-peptone bouillon (MPB) with addition of perfluorodecalin

| Strain | Content of perfluorodecalin in media, % | Quantity of alive bacteria/sm ³ in each: hours from beginning of cultivation (10 ⁶) | | | | |
|-----------------------|---|--|-----|------|------|------|
| | | 0 | 12 | 24 | 36 | 48 |
| P. putida PP 44 | 1. 0 | 45 | 96 | 1899 | 5029 | 4340 |
| | 2. 0,2 | 45 | 163 | 6986 | 5732 | 4433 |
| | 3. 2,0 | 45 | 251 | 8475 | 6348 | 4900 |
| R. erythropolis BY 43 | 4. 0 | 42 | 77 | 1087 | 2438 | 2295 |
| | 5. 0,2 | 42 | 85 | 1584 | 2953 | 2564 |
| | 6. 2,0 | 42 | 97 | 3948 | 3732 | 2325 |
| E. coli M 17 | 7. 0 | 43 | 109 | 2436 | 6423 | 5563 |
| | 8. 0,2 | 43 | 112 | 2662 | 7484 | 5431 |
| | 9. 2,0 | 43 | 125 | 8425 | 6617 | 5042 |
| B. subtilis 3 | 10. 0 | 52 | 74 | 985 | 2261 | 2138 |
| | 11. 0,2 | 52 | 77 | 1112 | 2532 | 2315 |
| | 12. 2,0 | 52 | 80 | 2933 | 2397 | 2254 |

Results and discussions

Results of experiment, presented in the table 1, testify that addition of 0,2 % Perfluorodecalin into media brought about reinforcement of the growth of bacteria under investigation in comparison with control that particularly is distinctly noted under growth of *P. putida*. At growing of the bacteria cultures *P. putida*, *R. erythropolis*, *E. coli* and *B. subtilis* on MPA with adding of 2 % perfluorodecalin already maximum contents of quantity of alive bacteria were noted in each 24 hours in media.

Investigation of influence of Perfluorodecalin in Chapek-Dox media upon change of micromycethes biomass has a certain interest. Results of experiments presented in the table 2 testify that the maximal content of biomass quantity have been noted in each 48-96 hours at the growth of culture of micromycethes *P. chrysogenum* MB 104, *F. moniliforme* BY 245, *F. graminearum* 534, *S. cerevisiae* K on Chapek-Dox media with addition of 2 % of Perfluorodecalin, concentration peak of biomass on the media without Perfluorodecalin have been obtained on 48 hours later. Herewith maximum values of the biomass on media with Perfluorodecalin in 2 times (penicill and fuzaries) exceed the maximums, reached on ambience without Perfluorodecalin.

Results presented in tables 1 and 2 are an average arithmetical results on the 3 definition of content of biomass and concentration of alive bacteria. Degree of the deflection of the determination from average arithmetical did not exceed 15 %.

Results of experiments testify that entering of Perfluorodecalin in culture brought to intensification of change of mass characteristics, that is confirmed by increase of velocity of growth and increase of biomass output or absolute quantity of microorganisms.

The expenses on use of PFOS under cultivation of bacteria and micromycethes will be profitable because of the more high output of the target products.

Table 2 - Change of biomass of micromycethes at cultivation on Chapek-Dox media with addition of Perfluorodecalin

| Strain | Content of Perfluorodecalin in media, % | Biomass of micromycethes (mg %) in Chapek-Dox media in the process of growth | | | | | |
|------------------------------|---|--|-----|------|------|------|-----|
| | | 0 | 48 | 96 | 144 | 192 | 240 |
| <i>P. chrysogenum</i> MB 104 | 0 | 36 | 259 | 705 | 816 | 794 | 745 |
| | 2,0 | 36 | 682 | 1656 | 1518 | 1356 | 880 |
| <i>F. moniliforme</i> BY 245 | 0 | 48 | 272 | 764 | 858 | 803 | 731 |
| | 2,0 | 48 | 743 | 2145 | 1652 | 1493 | 976 |
| <i>F. graminearum</i> 534 | 0 | 42 | 264 | 687 | 795 | 783 | 645 |
| | 2,0 | 42 | 729 | 1964 | 1421 | 1245 | 927 |
| <i>S. cerevisiae</i> K | 0 | 65 | 440 | 497 | 220 | 204 | 134 |
| | 2,0 | 65 | 632 | 518 | 321 | 242 | 128 |

Conclusion. Perfluorodecalin in concentrations from 0,2 % to 2 % promoted the intensification of growth in comparison with control. So, results of the investigation of the influence of Perfluorodecalin on growth and development of microorganisms of the various taxonomic groups has shown that entering of PFOS with gas transport function, in particular Perfluorodecalin in concentrations of 0,2-2 % into fluid nourishing media, provides the increase of the biomass of microorganisms. Possibility of usage of Perfluorodecalin in biotechnological processes of cultivation of bacteria of *Rhodococcus*, *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Bacillus* and micromycethes of *Penicillium*, *Fusarium* and *Saccharomyces* has been shown.

REFERENCES

- [1] Bakulin M.K., Grudtsyna A.S., Pletnyova A.J., Bakulina L.V. «Blue blood» in biotechnology // Veterinary medicine. 2006. N 2-3. P. 4-6. (in Russ.)
- [2] Bakulin M.K. Medical and biologic aspects of use perfluorodecalin with the gastransport function in medicine and veterinary science // Veterinary medicine. 2006. №2-3. P. 25-27. (in Russ.)
- [3] Beloyarcev F.F. Perftirovannye carbons in biology and medicine. Sciens (Moscow), 1990. 258 p. (in Russ.)
- [4] Labinskaya A.S. Microbiology with technics of microbiological researches. Medicine (Moscow), 1998. 392 p. (in Russ.)

А. Мамырбекова¹, А.Б. Башов², М.К. Касымова³, А. Мамырбекова¹

¹Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан;

²Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы;

³М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент)

МИКРООРГАНИЗМДЕРДІҢ ӨСУІНЕ ГАЗ ТАСЫМАЛДАУ ҚЫЗМЕТІ БАР ПЕРФТОРДЕКАЛИННІҢ ӘСЕРІ

Аннотация. Жұмыста әртүрлі микроорганизмдердің өсуіне және дамуына перфтордекалиннің әсері зерттелген. Перфтордекалиннің микроорганизмдерді тереңдетіп өсіргендегі газ тасымалдау функциясын атқаруы және биосинтез процесінің жылдамдауына әсері көрсетілген. *Rhodococcus*, *Escherichia*, *Pseudomonas* мен *Bacillus* бактериялық туыстығын және *Penicillium*, *Fusarium* and *Saccharomyces* микромицеттерден тереңдетіп өсірудегі газ тасымалдау функциясына перфтордекалинді 0,2-2% пайдалану мүмкіндігінің бар екендігі тәжірибелік түрде дәлелденді. Микромицет биомассасының өзгеруіне Чапек-Докс ортасында перфтордекалиннің әсері зерттелген. *P. chrysogenum* MB 104, *F. moniliforme* BU 245, *F. graminearum* 534, *S. cerevisiae* K микромицет культуралардың 2% перфтордекалині бар Чапек-Докс ортасында өсу кезінде 48-96 сағаттан кейін биомассаның максималды мөлшері байқалды, ал перфтордекалині жоқ ортада биомасса концентрацияның максимумы барлық жағдайларда уақыт бойынша 48 сағатқа кешіктіріп түзілген. Бұл кезде перфтордекалині бар ортасында биомассаның максималды мөлшері (пеницилл және фузариелер үшін) перфтордекалині жоқ ортадағы максимумдарымен салыстырғанда 2,0 есе жоғары болды.

Тірек сөздер: перфтордекалин, микроорганизмдер, биотехнологиялық процестер, газ тасымалдау қызметі, Чапек-Докс ортасы.

А. Мамырбекова¹, А.Б. Башов², М.К. Касымова³, А. Мамырбекова¹

¹Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясауи, Туркестан, Казахстан;

²Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы;

³Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент)

ВЛИЯНИЕ ПЕРФТОРДЕКАЛИНА С ГАЗОТРАНСПОРТНОЙ ФУНКЦИЕЙ НА РОСТ МИКРООРГАНИЗМОВ

Аннотация. В работе изучено влияние перфтордекалина на рост и развитие микроорганизмов различных групп. Результаты исследования влияния перфтордекалина на рост и развитие микроорганизмов разных таксономических групп показали, что внесение в жидкие питательные среды перфторорганических соединений с газотранспортной функцией, в частности перфтордекалина в концентрации 0,2-2% обеспечивает прирост биомассы микроорганизмов. Показана возможность использования перфтордекалина в биотехнологических процессах культивирования бактерий родов *Rhodococcus*, *Escherichia*, *Pseudomonas* и *Bacillus* и микромицетов родов *Penicillium*, *Fusarium* и *Saccharomyces*. Определенный интерес представляло исследование влияния перфтордекалина в среде Чапека-Докса на изменение биомассы микромицетов. Результаты экспериментов свидетельствуют, что при росте культур микромицетов *P. chrysogenum* MB 104, *F. moniliforme* BU 245, *F. graminearum* 534, *S. cerevisiae* K на среде Чапека - Докса с добавлением 2 % перфтордекалина уже через 48 - 96 часов культивирования было отмечено максимальное содержание количества биомассы, при этом пик концентрации биомассы на среде без перфтордекалина был получен во всех случаях на 48 часов позже. При этом максимальные значения биомассы на среде с перфтордекалином в 2,0 раза (для пеницилл и фузариел) превышали максимумы, достигаемые на среде без перфтордекалина.

Ключевые слова: перфтордекалин, микроорганизмы, биотехнологические процессы, газотранспортная функция, среда Чапека-Докса.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 63 – 69

UDC 54.057:547-326:54-732

I.D. Yespanova, L.A. Zhusupova, A.S. Tapalova, N.O. AppazovKorkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, Republic of Kazakhstan
nurasar.82@mail.ru**MICROWAVE ACTIVATION OF ADDITION
OF 1-HEXENE AND BUTANOIC ACID REACTION**

Abstract. The possibility of carrying out the synthesis reaction hexylbutanoate (flavor in the food and perfume industry) by butanoic acid joining 1-hexene in the presence of sulfuric acid under microwave irradiation is demonstrated. Optimum process conditions (microwave irradiation power, duration, and the ratio of the initial reactants catalyst) were determined. The product yield gradually increases with increasing irradiation power, with further increase of microwave power resinification reaction mass and a reduction in yield are observed. The optimal condition for the synthesis of a ratio of the starting reactants and catalyst [butanoic acid]: [1-hexene] [conc. H₂SO₄] = 1: 1: 1.7·10⁻², the microwave irradiation power = 600 W, the process time 6 min. The yield of the product under found conditions is 74.4%. The strongest impact on the course of the reaction has a power of microwave irradiation, the weakest influence has aratio of the starting reagents. The yield was determined by gas chromatography-mass spectrometry using a capillary column HP-FFAP 30 m and an inner diameter of 0.25 mm, consisting of nitroterephthalic acid modified polyethylene glycol. Our proposed method of obtaining hexylbutanoate, compared with the known methods can significantly reduce the duration of the process and consistent with the principles of green chemistry.

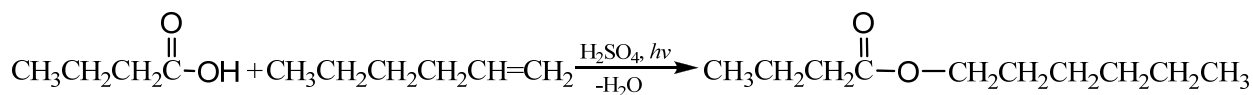
Keywords: microwave synthesis, hexylbutanoate, butanoic acid, 1-hexene, irradiation power.

1 Introduction

Carboxylic acid esters are widely used as practical medicines component, food essences and components of various perfumes [1,2]. Hexylbutanoate ester has a characteristic fruity odor similar to the smell of pineapple [3]. In nature, it can be found in the composition of fruits and berries, as part of the essential oils of lavender and lavandula [4]. It is used as a flavoring of food products (bakery products, ice cream, candy, soft drinks) and in the perfume industry [5].

Chemical synthesis under microwave irradiation (microwave radiation) is currently the fastest growing method of organic synthesis [6-10]. Application of microwave irradiation in the chemical synthesis depends on its ability to accelerate many chemical reactions to tens and hundreds of times and the ability of rapid volumetric heating of the liquid and solid samples. This feature microwave irradiation consistent with the principles of "green chemistry" – the scientific direction in chemistry, which can be attributed any improvement of chemical processes, which has a positive effect on the environment [8]. Opportunities offered by using microwave radiation in chemistry, have aroused great interest in the study and uses of microwave exposure effects.

Known methods for the synthesis of carboxylic acid esters direct esterification reaction under microwave irradiation [6, 9-11]. In the present study, we investigated the addition reaction of 1-hexene to butyric acid in the presence of a concentrated sulfuric acid catalyst under microwave irradiation.



Scheme 1. Synthesis of hexylbutanoate

2 Experimental

A series of experiments were conducted to obtain hexylbutanoate to determine the optimum conditions, i.e. irradiation power impact on the yield, process time, ratio of reactants and catalyst.

Reactive butanoic acid, 1-hexene and concentrated sulfuric acid were used without purification. The test was performed in the microwave.

The yield was determined by chromatography on a gas chromatography-mass spectrometer Agilent 7890A /5975C (USA).

Chromatographic conditions: mobile phase (carrier gas) - helium; evaporator temperature 210⁰C, flow discharge (Split) 1000:1; column oven temperature onset 50⁰C (1 min), the temperature rise of 5⁰C per minute, the end of 200⁰C, held at this temperature for 1 minute, the total analysis time 32 min; ionization mode of the mass by electron impact detector. Capillary chromatography column HP-FFAP, column length 30 m, internal diameter 0.25 mm, stationary phase - nitroterephthalic acid modified by polyethylene glycol. Hexylbutanoate retention time 8.8 minutes (Figure 1)

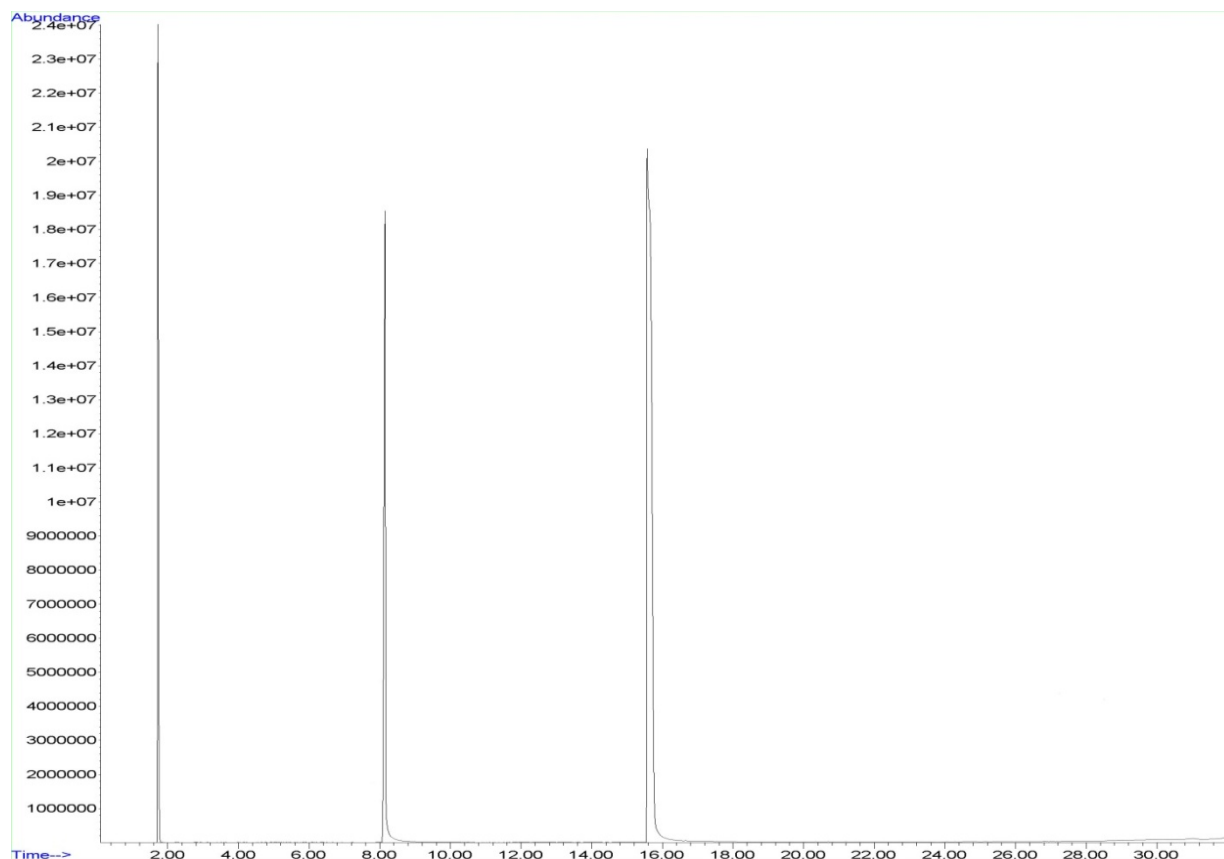


Figure 1 - The chromatogram of 1-hexene and butanoic acid addition reaction product

The reaction product – hexylbutanoate is identified by mass-selective detection, the mass spectrum of the product is shown in Figure 2. Mass-fragments of hexylbutanoate are present in the mass spectrum, mass spectrum data is consistent with the data of NIST08 base.

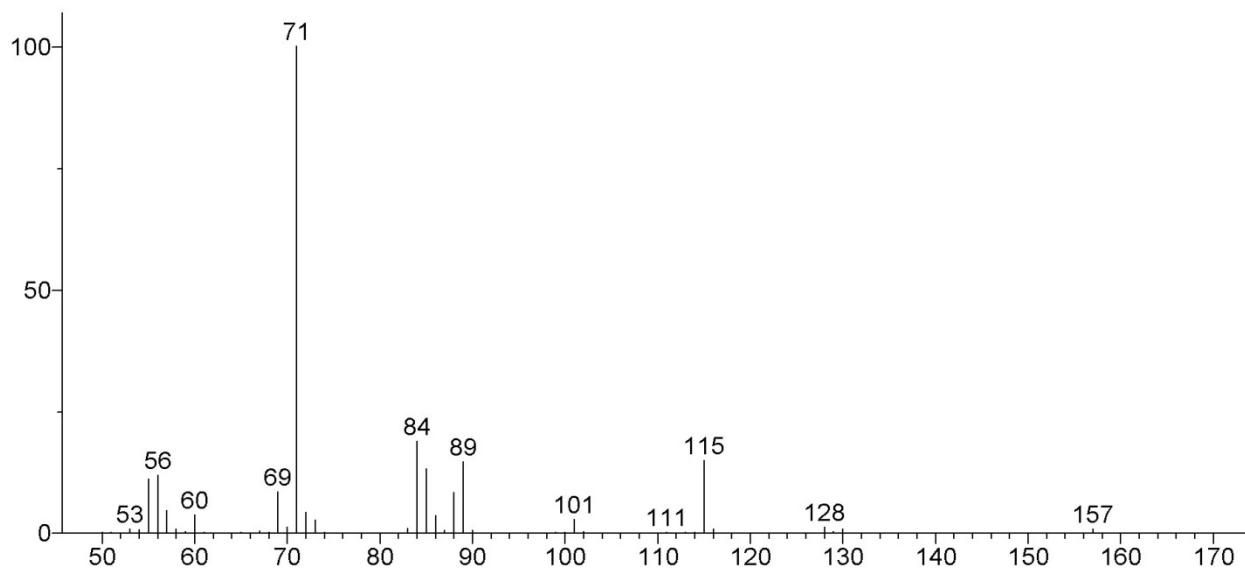


Figure 2 - The mass spectrum of hexylbutanoate obtained by the addition reaction of hexene and 1-butanoic acid

3 Results and discussion

Previously, it has been found that microwave radiation can be successfully used for the synthesis of esters of carboxylic acids with alcohols esterification reaction [6, 9-11].

The possibility of using microwave irradiation in the synthesis hexylbutanoate in the presence of sulfuric acid was presented. Table 1 shows the results of experiments for finding the optimal conditions of the addition reaction of 1-hexene to butyric acid.

Table 1 - Connection of 1-hexene and butanoic acid in the presence of sulfuric acid under microwave irradiation

| № | The ratio of the reactants, mol | | | Reaction conditions | | The yield,% (W) |
|----|---------------------------------|----------|---------------------|--------------------------------|-----------|--------------------|
| | Butanoic acid | 1-Hexene | Sulfuric acid | Power of microwave irradiation | Time, min | |
| 1 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 100 | 3 | 4,2 |
| 2 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 180 | 3 | 9,3 |
| 3 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 300 | 3 | 18,6 |
| 4 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 450 | 3 | 24,1 |
| 5 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 600 | 3 | 32,4 |
| 6 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 900 | 3 | 14,4 |
| 7 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 600 | 4 | 41,9 |
| 8 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 600 | 5 | 58,7 |
| 9 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 600 | 6 | 74,4 |
| 10 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 600 | 7 | 67,8 |
| 11 | 1 | 1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 600 | 8 | 55,7 |
| 12 | 1 | 0,8 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 600 | 6 | 54,5 |
| 13 | 1 | 0,9 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 600 | 6 | 58,8 |
| 14 | 1 | 1,1 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 600 | 6 | 70,6 |
| 15 | 1 | 1 | $8,5 \cdot 10^{-3}$ | 600 | 6 | 24,7 |
| 16 | 1 | 1 | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | 600 | 6 | 36,1 |

The optimum capacity of the microwave radiation is 600 W (Table 1, item 5). With increasing the irradiation power the yield gradually increases. With further increase in the power of microwave irradiation to 900 W yield decreases, resinification reaction mass is observed (Figure 3).

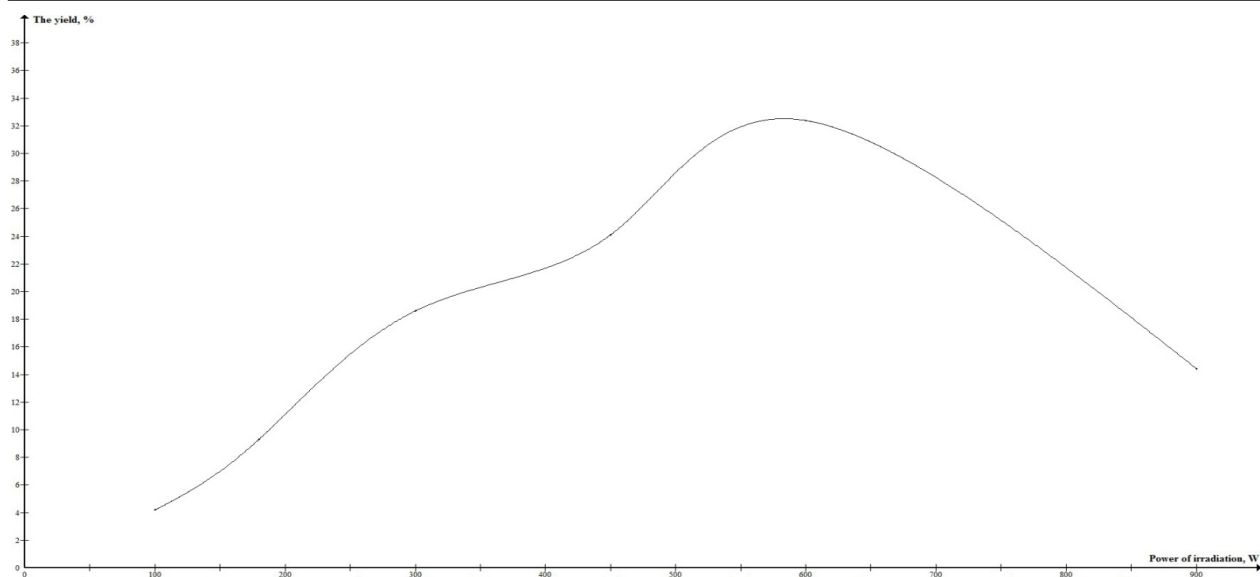


Figure 3 – Effect of irradiation on the microwave power on output hexylbutanoate ([butanoic acid]: [1-hexene] [sulfuric acid] = 1:1:1,7·10⁻², τ = 3 min)

Further experiments were carried out with a power of 600 W. The optimal duration of reaction is 6 min (Table 1, item 9).

Effect of duration on the course of the process has an extreme nature, with increasing duration from 3 to 9 minutes, the yield gradually increased with a peak at 6 min, further increasing of duration leads to resinification of reaction mass and a decrease in yield of the target product (Figure 4).

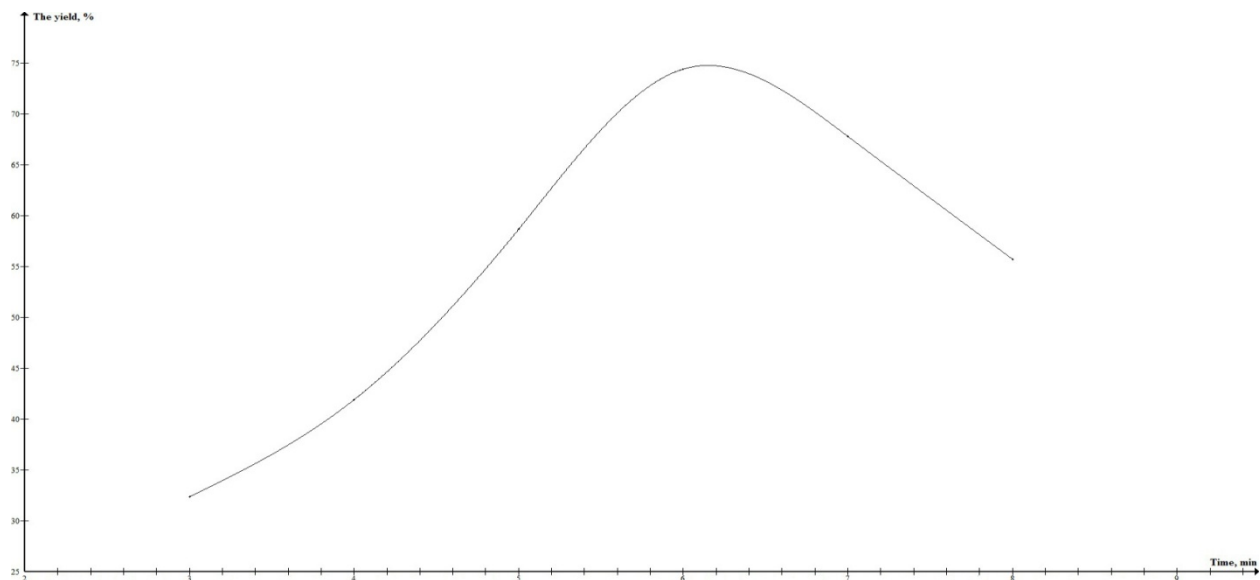


Figure 4 – Effect of duration of microwave radiation on the output hexylbutanoate ([butanoic acid]: [1-hexene] [sulfuric acid] = 1:1:1,7·10⁻², the irradiation power = 600 W)

We also investigated the effect of the initial reagents ratio, while varying the ratio of butanoic acid and 1-hexene from 1:0,8 to 1:1,1, respectively, hexylbutanoate output gradually increases with a maximum yield at 1:1, ratio, further increase the ratio to 1-hexene butanoic acid reduces yield of product (Figure 5).

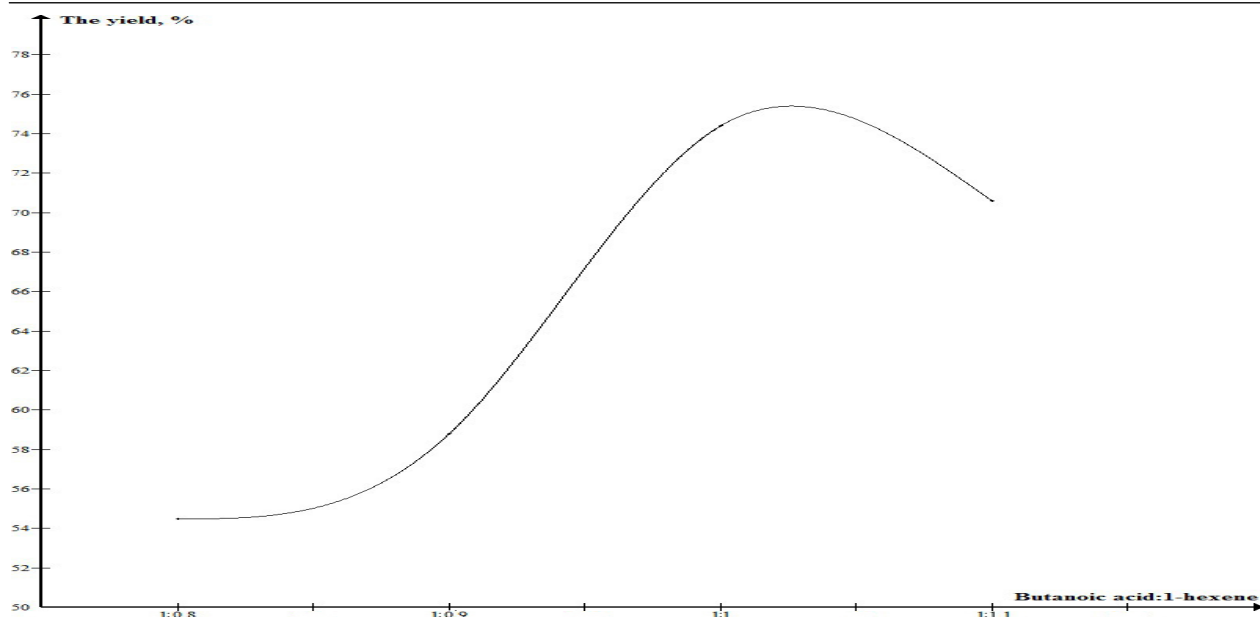


Figure 5 – Effect of the ratio of the initial reagents on the yield hexylbutanoate (sulfuric acid = $1,7 \cdot 10^{-2}$, $\tau = 6$ min, irradiation power = 600W)

To determine the effect of the catalyst on the yield contact product runs were conducted at different molar ratios of sulfuric acid, lowering the molar ratio of sulfuric acid twice reduces the yield of product threefold, increasing catalyst ratio leads to resinification reaction mass and correspondingly reduces the yield of the product (Figure 6).

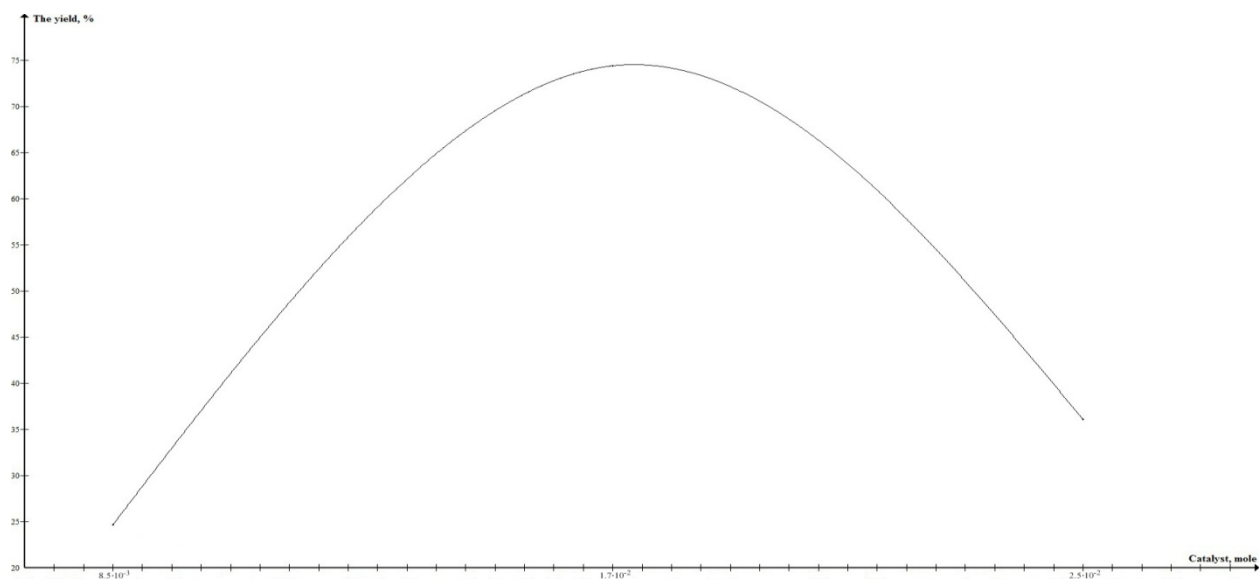


Figure 6 – Effect of molar ratio of the catalyst to yield hexylbutanoate ([butanoic acid]: [1-hexene] = 1: 1, $\tau = 6$ min, irradiation power = 600 W)

The optimal value of the molar ratio of the starting reactants and the catalyst is [butanoic acid]: [1-hexene]:[conc. H_2SO_4] = 1:1: $1,7 \cdot 10^{-2}$ (MW radiation power = 600W, $\tau = 6$ min).

As it can be seen from obtained data to determine the optimal process conditions, the most powerful influence on the course of the reaction has a power of microwave irradiation (Table 1, items 1-6, Figure 3), weakest influence has the ratio of the initial reagents (Table 1, items 12-14, Figure 5).

4 Conclusions

The possibility of using microwave irradiation in the synthesis hexylbutanoate addition reaction of 1-hexene and butyric acid in the presence of sulfuric acid. The optimum parameters of the process were determined. The optimal parameters are the ratio of the starting reactants and catalyst [butanoic acid]:[1-hexene]:[conc. H₂SO₄] = 1:1:1,7·10⁻², the microwave irradiation power = 600 W, duration 6 minutes. With found conditions, the yield reached 74.4%. Our proposed method of obtaining hexylbutanoate, compared with the known methods can significantly reduce the duration of the process.

REFERENCES

- [1] Yuzhakov S.D. *Medicines: a full Glossary* EKSMO: Moscow, **2012** [in Russian].
- [2] Kheifits L.A., Dashunin V.M. *Fragrances and other products for perfumes. Reference Edition* Chemistry: Moscow, **1994** [in Russian].
- [3] George A. Burdock. *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, Fifth Edition* CRC Press, 2004, - p. 826-827
- [4] George A. Burdock. *Encyclopedia of Food and Color Additives, Tom 1* CRC Press, **1997**, p. 1325- 1326.
- [5] *Chemicals Used in Food Processing* National Academies, 1965, p. 135
- [6] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. *Tetrahedron*. **2001**, 4(1), 645.
- [7] Nuchter M., Ondruschka D., Bonrath W., Gum A. *Green Chem.* **2004**, 6, 128.
- [8] Anastas P. T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, New York, **1998**, 30.
- [9] Antonio de la Hoz, Angel Diaz-Ortiz, Andres Moreno. *Journal of microwave power & electromagnetic energy*. **2007**, 41(1), 41-1-45-41-1-66.
- [10] Madhvi A. Surati, Smita Jouhari, K.R. Desai. *Archives of Applied Science Research*. **2012**, 4(1), 645.
- [11] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. *Russian Journal of Organic Chemistry*. **2016**, 52 (4), 585-586.

И.Д. Еспанова, Л.А. Жусупова, А.С. Тапалова, Н.О. Аппазов

Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда қ., Қазақстан

ГЕКСЕН-1 МЕН БУТАН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ҚОСЫЛУ РЕАКЦИЯСЫН МИКРОТОЛҚЫНДЫҚ БЕЛСЕНДІРУ

Аннотация. Микротолқындық сәулелендіру жағдайында күкірт қышқылы қатысында гексен-1-ді бутан қышқылына қосылу реакциясы арқылы гексилбутаноат (тағам және парфюмерлі өнеркәсіпте пайдаланылатын ароматизатор) синтезін жүргізу мүмкіндігі келтірілген. Үрдісті жүргізудің оңтайлы жағдайлары анықталған (микротолқындық сәулелендіру қуаты, ұзақтығы, бастапқы реагенттер мен катализатор қатынасы). Микротолқындық сәулелендіру қуатын көбейткен сайын өнім шығымы жоғарылай түседі, сәулелендіру қуатынан әрі көбейткенде реакциялық массаның шайырлануы жүріп, өнім шығымы төмендейді. Синтезді жүргізудің ең оңтайлы жағдайы бастапқы реагенттер мен катализатор қатынасы [бутан қышқылы]: [гексен-1]: [конц. H₂SO₄] = 1:1:1,7*10⁻², микротолқындық сәулелендіру қуаты = 600 Вт және үрдіс ұзақтығы 6 мин болып табылады. Табылған жағдайдағы өнімнің шығымы 74,4%-ды құрайды. Реакцияның жүруіне микротолқындық сәулелендіру қуаты ең үлкен, ал бастапқы реагенттердің қатынасы ең төмен әсер етеді. Өнімнің шығымы ұзындығы 30 м және ішкі диаметрі 0,25 мм, полиэтиленгликольмен модификацияланған нитротерефтал қышқылынан тұратын НР-FFAP капиллярлы колонкасын пайдалану арқылы газды хромато-масс спектрометрия әдісімен анықталды. Біздің ұсынып отырған гексилбутаноатты алу әдісі белгілі әдістермен салыстырғанда үрдіс ұзақтығын айтарлықтай қысқартуға мүмкіндік береді және жасыл химия принциптеріне сәйкес келеді.

Кілт сөздер: микротолқындық синтез, гексилбутаноат, бутан қышқылы, гексен-1, күкірт қышқылы, күрделі эфирлер, сәулелендіру қуаты, хромато-масс спектрометрия

И.Д. Еспанова, Л.А. Жусупова, А.С. Тапалова, Н.О. Аппазов

Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, г. Кызылорда, Казахстан

МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГЕКСЕН-1 И БУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Показана возможность проведения синтеза гексилбутаноата (ароматизатор в пищевой и парфюмерной промышленности) реакцией присоединения гексена-1 к бутановой кислоте в присутствии серной кислоты в условиях микроволнового облучения. Определены оптимальные условия проведения процесса (мощность микроволнового облучения, продолжительность, соотношение исходных реагентов и катализатора). При увеличении мощности облучения постепенно увеличивается выход целевого продукта, при дальнейшем повышении мощности микроволнового облучения наблюдается осмоление реакционной массы и снижение выхода продукта. Наиболее оптимальным условием проведения синтеза является соотношение исходных реагентов и катализатора [бутановая кислота]: [гексен-1]: [конц. H₂SO₄] = 1:1:1,7*10⁻², мощность микроволнового облучения = 600 Вт, продолжительность процесса 6 мин. Выход целевого продукта при найденных условиях составляет 74,4%. Наиболее сильное влияние на ход протекания реакции оказывает мощность микроволнового облучения, наиболее слабое влияние оказывает соотношение исходных реагентов. Выход продукта определяли методом газовой хромато-масс спектрометрии с использованием капиллярной колонки HP-FFAP длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, состоящей из нитротерефталевой кислоты модифицированной полиэтиленгликолем. Предлагаемый нами способ получения гексилбутаноата, по сравнению с известными способами позволяет существенно сократить продолжительность процесса и соответствует принципам зеленой химии.

Ключевые слова: микроволновый синтез, гексилбутаноат, бутановая кислота, гексен-1, серная кислота, сложные эфиры, мощность облучения, хромато-масс спектрометрия

Сведения об авторах:

Еспанова Индира Дауреновна – магистр, инженер лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы анализа» Кызылординского государственного университета им. Коркыт Ата, раб.тел.: 8(7242)231041, моб.тел.: 87781474033, e-mail: indirka.25@mail.ru;

Жусупова Лэйля Ажибаевна – кандидат технических наук, заведующая кафедрой «Экология и химические технологии» Кызылординского государственного университета им. Коркыт Ата, раб.тел.: 8(7242)236793, моб.тел.: 87776569998, e-mail: laila.zhusupova@mail.ru;

Тапалова Анипа Сейдалиевна - кандидат технических наук, профессор кафедры «Биология, география и химия» Кызылординского государственного университета им. Коркыт Ата, раб.тел.: 8(7242)239339, моб.тел.: 87019126959, e-mail: anipa52@mail.ru;

Аппазов Нурбол Орынбасарулы – кандидат химических наук, руководитель лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы анализа» Кызылординского государственного университета им. Коркыт Ата, дом.тел.: 8(7242)400787, раб.тел.: 8(7242)231041, моб.тел.: 87054643914, e-mail: nurasar.82@mail.ru;

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 70 – 80

UDC 631.544

**N.K. Nadirov¹, V.G. Nekrasov¹, Y.V. Solodova¹,
T. Srymov², D.T. Suhanberdieva², M.A. Kultore²**

¹National Engineering Academy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan;

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

neftgas@inbox.ru, vadim.nvg@mail.rusolodova.e@mail.ru

HOTHOUSES OF NEW GENERATION

Abstract. The principle of the hothouse of the new generation was first mined-out for the terms of continental climate of Kazakhstan. It is set that for the continental climate of Kazakhstan traditional hothouses as the protected area of soil with a glass or pellicle protection do not provide the required efficiency. Traditional hothouses allow to increase a production of fruit and vegetable goods volume due to a few cycles of growing (in spring are up to 2 cycles, in winter are up to 3-4 cycles). Additional costs on the construction of the building, on heating and supplementary lighting increase expenses, that at modern market prices on vegetable products results in the height of fruit and vegetable unit cost, and also to that the term of recoupment of hothouse makes 6 and more. Fundamental technical solutions are offered for the hothouse of the new generation, that allow to produce fruit and vegetable products in any region of the country during the whole year round. It will provide substituting for an import in the vegetable sector of the economy, assists strengthening of food safety. The hothouse executed as a trench with the use of local and cheap building materials having small losses of thermal energy in that technology of growing is based on full application of artificial terms and many-tier shelving will provide high technique-economic indexes and small term of recoupment of expenses on the building.

Keywords: hothouses, sun, wind, steady development, proceeded in energy sources, energy-savings.

In the world, there is an extensive experience of year-round production of vegetables thanks to the use of greenhouses. Thus, in Spain, Japan, and Turkey, total greenhouse area reach 40000-50000 hectares or more, and a specific area of the protected ground has values from 1.177 to 0.576 ha per 1000 people.

The Republic of Kazakhstan has taken a number of measures on development of greenhouse technologies. Greenhouse Association of Kazakhstan was established. In Shymkent, a factory for the production of greenhouse components was launched. The Programme for the Development of Agro-Industrial Complex (AIC) of the Republic of Kazakhstan for 2010-2014 plans an annual input of at least 10 ha of greenhouse space. In the follow-up Programme for the development AIC RK for 2014-2020 "Agribusiness-2020", the necessary area of greenhouses in the period from 2014 to 2017 should increase from 364 to 461 hectares and stabilize at this level until 2020, as providing the market demands in early winter and vegetables [1].

The typical greenhouses have several disadvantages. Thin films of glass fencing or plastic is a poor thermal insulation, that in the cold period of the year leads to great losses of heat. So, the heating system of various designs used in the greenhouses. This leads to increased cost of funds. E.g., in the continental climate, for heating 1-hectare plot in winter one needs to spend up to 200 t of fuel equivalent per year. The fuel component in the cost of products reaches 40 to 80% depending on the region and type of greenhouses. In fact, the rate of energy consumption of greenhouses is the most critical in terms of the commercial viability of production of greenhouse products. This is why increasing energy conservation is often the primary goal of all greenhouse complexes [2].

Among the options to reduce the cost of energy consumed for heating and lighting modern greenhouses, the most popular is the use of alternative heat sources [3-10].

The cost of alternative energy sources is quite high, and these sources have a number of significant disadvantages: occupy large areas depending on weather conditions, time of day, season. Despite rapid growth in recent years, the use of wind and solar energy remains an exotic and expensive experiment. Some energy specialists claim that the total share of alternative energy by 2020 will not rise significantly above 1% of world energy consumption.

To ensure the efficient use of renewable resources and energy as a factor of sustainable development of economy of the Republic of Kazakhstan, the Ministry of Environmental Protection, in accordance with the Concept of Transition of the Republic of Kazakhstan to Sustainable Development for 2007-2024, approved by the Presidential Decree № 216 dated November 14, 2006, developed the strategy "Efficient Use of Energy and Renewable Resources of the Republic of Kazakhstan for Sustainable Development until 2024".

A year-round production of vegetables requires greenhouses with suitable microclimate both in winter and summer.

In 2011-2014, under the auspices of the Ministry of Education and Science, the work was carried out under the Programme «Scientific and Technological Support of the Energy Sector of Economy of the Republic of Kazakhstan (renewable energy sources, energy saving)". Within the Programme, a project has been accomplished "Development and Testing of Combined Technologies of Renewable Energy)".

In the process of work, for a real study, the combined system/greenhouse using renewable energy (solar, wind) and commercial energy (gas, electricity) as a consumer of energy was built - area 75 m² equipped with vacuum solar heaters, PV panels, wind generators, battery and automatic control unit. Characteristics were obtained for the combined power system [11-20].



Photo 1 - Elements of using solar and wind energy in the experimental greenhouse

It has been established that in the continental climate of Kazakhstan conventional greenhouses as a protected plot of ground with glass or plastic fencing do not provide the required efficiency. Based on that, the principle of greenhouses of a new generation for continental climate conditions of Kazakhstan has been formulated. The table below shows the principal technical solutions for the new generation greenhouses.

Table - Principal features of new generation

| Conventionalgreenhouse | Newgenerationgreenhouse |
|--|--|
| <p>The "greenhouse" term - hothouse construction for growing seedlings, vegetable, fruit and ornamental crops, as well as for breeding and preservation of tropical and subtropical plants, conducting biological studies, etc.; room of coated glass or transparent foils and plastic. Heating greenhouses - solar, biological (biofuels), technical (water, steam, electric). Winter greenhouses to operate year-round, spring - in spring, summer, and autumn.</p> | <p>The notion of the term "greenhouse of the new generation"- agro-industrial production facility for all season mass production of fruit and forage crops in conditions of artificial microclimate and application of special energy and agricultural greenhouse production technology.</p> |
| <p>Production building of greenhouse is made in the form of a carcass from light elements with transparent fence walls and roofs made of glass, special transparent film or cellular polycarbonate.</p> | <p>Production building of greenhouse is made in the form of the industrial type construction element, including multilevel and multilayered ones with the walls of construction materials (bricks, hollow blocks, foam concrete, aerated concrete, special sandwiches, etc.) and the roof with low thermal conductivity. To reduce costs, in frame/carcass structure it is preferable to use local building materials: raw brick, adobe, straw plaster panels, blocks of pressed straw, etc.</p> |
| <p>Planting area. Natural soil is used. Feature - during the cultivation season, in the soil without natural winter freezing nematode (special kind of worms that can irreparably damage the root system of the plants) grows in number. Soil regeneration is performed by replacing the topsoil that is labor-intensive operation.</p> | <p>The planting area. Planting is done on multi-tiered shelves that allow you to have a planting area several times larger than the territory occupied by the greenhouse.</p> |
| <p>Substrate for plant root system. Soil layer with organic and mineral fertilizers.</p> | <p>Substrate for planting. The artificial soil in trays (regeneration of soil by replacing trays), hydroponic version applies a substitute soil (gravel, etc) or the substrate for the root system is not used in the aeroponic version.</p> |
| <p>Heating system. Combined heating, solar radiation, penetrating through the transparent barrier, as well as (in winter) artificial heating systems: gas, liquid or solid fuel. The peculiarity of the heating system when growing on soil - growing area is determined by the greenhouse area, whereas the entire volume of greenhouse air needs to be heated under large square wall covering with low heat-insulating properties.</p> | <p>Heating system. Entirely based on industrial heating systems. To reduce the cost, cheap energy is used such as power plants' exhausted steam, excess gas from oil companies, coal from local collieries, substandard wood sanitary clearing of forests. It is preferable to use renewable sources of energy, thermal water, the Sun. The energy of sunlight is used by special systems, including vacuum solar collectors, seasonal and daily water heat accumulators as part of the main circulating heating systems.</p> |

| | |
|--|---|
| <p>Ventilation system and creating the desired gas composition of air. Ventilation is carried out by means of openable transoms.</p> | <p>Ventilation and averaging the temperature and gas composition is implemented via ventilation system with forced convection. Air carbon dioxide enrichment through special systems (running CO₂ through cylinders, hydrocarbon fuel combustion, etc.).</p> |
| <p>Power supply source. Power supply for electricity consumers (lamps, lighting, pumps, irrigation systems, etc.) is carried out from centralized sources of electricity - electricity networks with a fixed tariff.</p> | <p>Power supply source. Power supply for electricity consumers is carried out from centralized sources of electricity or from autonomous sources of electricity on gas or solid fuels. Having obtained economic justification, generating electricity from renewable energy sources (solar PVs, wind generators, micro-hydropower plants) using chemical batteries unit is feasible. The electronic automatic control system is applied to coordinate the use of different energy sources and to use optimal mode.</p> |
| <p>Lighting conditions. Use of sunlight entering through the transparent barrier. This light can influence only plants, located at the same level, i.e. on greenhouse soil, in addition, transparent glass, fence or polymer barrier, especially in the context of a dusty fence conduct not the whole stream of sunlight, distorting the natural spectrum of sunlight.</p> | <p>Lighting conditions. Artificial light sources are used for each tier shelving, special lamps for greenhouses or energy luminescent bulbs, as well as particularly efficient LED light sources with a special biological range. The lighting period and intensity and duration of "artificial night" is regulated for plants of different kinds by a special automatic system. Prospectively lower additional lighting of plants.</p> |
| <p>Summer mode. In the midst of the summer season greenhouses with transparent fence are usually exposed to excessive overheating. To prevent this, the screening system is applied with special reflective coatings. Screening large areas of greenhouses is a tedious operation. The excess solar energy just dissipates in the environment.</p> | <p>Summer mode. Conditions for maintaining the microclimate is unified for winter and summer mode. Lighting conditions of plants using artificial light sources on the multi-tiered shelves inside greenhouses are the same for summer and winter modes, as they are regulated by the special lighting system.</p> |
| <p>Watering and fertilizing. To create the required humidity of soil, sprinklers are applied, fertilizers introduced via usual method when preparing the soil for planting and during the growth period in the form of inter-seasonal feeding by types of cultivation in the open ground.</p> | <p>Watering and fertilizing. Drip irrigation is used when applying special drip systems. With hydroponics, they are an integral part of the technology. Additives in water solutions are used during irrigation. In the aeroponic system, a similar system with nozzles to create an aerosol and irrigate the root systems is used.</p> |
| <p>Mechanization of production. Mechanization tools in line with cultivation technology in the open soil (low power tractors, electric cars, etc.) are used.</p> | <p>Mechanization of production. Mechanization tools: from the usual small-scale mechanization equipment (electric cars, elevators to service the upper tiers of shelves) to vertical or horizontal mechanized conveyor systems with a full cycle of cultivation mechanization when planting, growing, harvesting, regeneration planting substrate operations, etc.</p> |

Conventional greenhouses allow to increase production of fruits and vegetables through a few cycles of cultivation (in spring - up to 2 cycles, in winter-up to 3-4 cycles). Additional costs for construction of a heating facility and for additional lighting increase the expenses, which in the current market prices of the vegetable products leads to an increase in the cost of fruits and vegetables, and the greenhouse payback period becomes 6 years and more.

The new generation of greenhouses allow to produce horticultural products in all regions of the country all year round. This ensures the import substitution in the vegetable sector of the economy, promotes food security. Feed direction in greenhouse technologies allows developing cattle breeding in the desert regions of the country.

Set out principles were tested on a single module greenhouse shelf.

The shelved greenhouse is a construction from the bent corner profile with perforation collected on bolted connections into a single spatial frame in dimensions (length, width, height)-3000 × 3000 × 1000 mm.

On the shelves, as on one pilot module, the necessary technologic requirements for a new generation of greenhouses were reproduced.

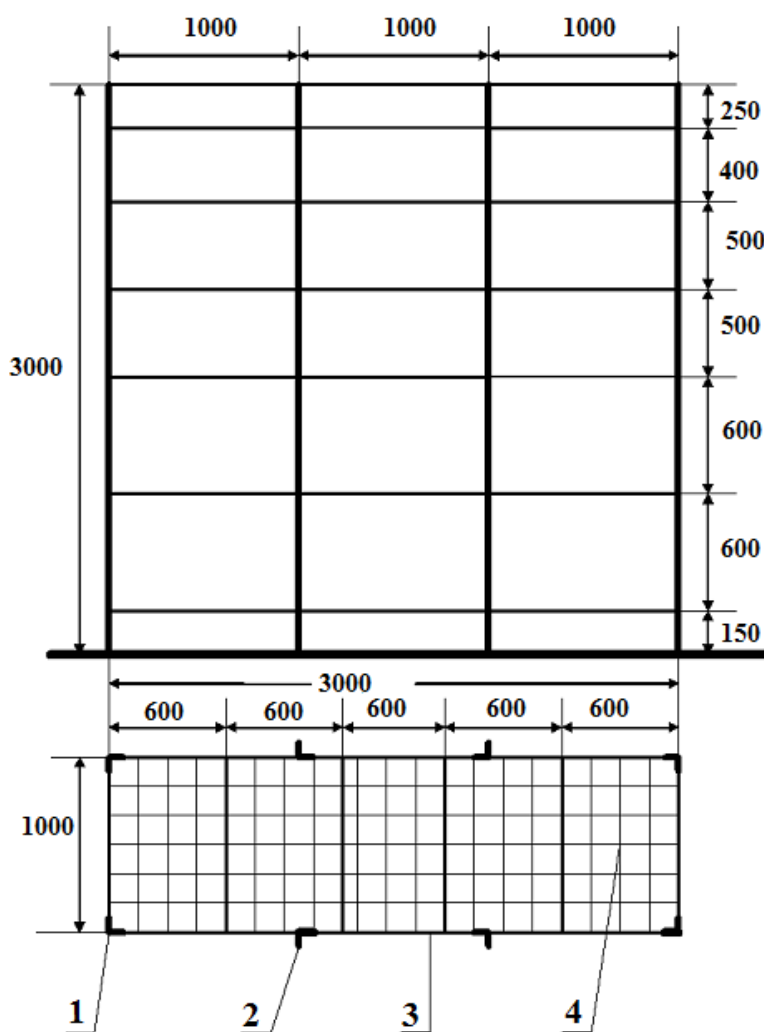


Figure 1 - Scheme of a greenhouse shelf frame and its dimensions:
1 -corner racks; 2 -central racks; 3 -frame shelves; 4 -grids of shelves

Greenhouse shelf equipment is shown in the photo below.



Photo 2 - Tank, water, and nutrient solution supply pump, as well as a drip irrigation system



Photo 3 - Gas regulation fan (photo on the left). "Cold steam" and air ionization device and (right)



Photo 4 - Shelf for growing plants



Left - case for regulating gas lifted for servicing, right - cover protects shelving, creating an optimum microclimate for plants.
Photo 5 - Hothouse shelf during in vitro cultivation experiments

Experiments with greenhouse shelving fully confirmed the reality of technology of cultivation of vegetative production totally in artificial conditions.

On the basis of such technical solutions, we have developed several options, both for businessmen and for large greenhouse facilities, for the production of hydroponic green fodder.

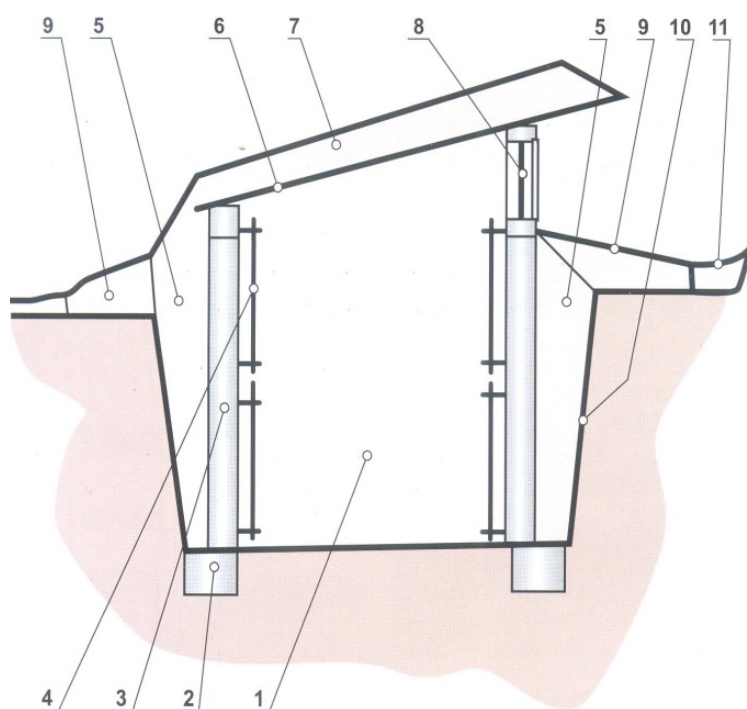


Figure 2 - Scheme of trench greenhouse (left): the operating room; 2-strip foundation; 3-metal racks; 4-wall-covering; 5-filling of the insulating material; 6-ceiling overlap; 7-thermal insulation of the roof with waterproofing; 8-laminated window glazing; 9-wall slopes; 10-slope waterproofing; 11-waterproof chute

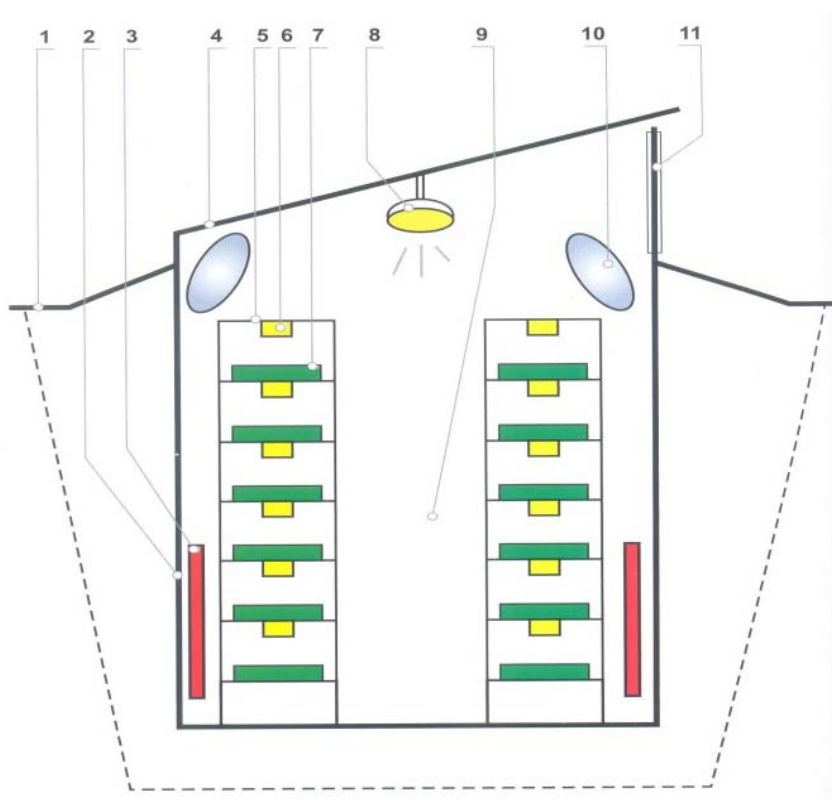


Figure 3 - Scheme of arrangement of trench greenhouses (right): 1-soil level; 2-wall; 3-heating system radiators; 4-roof; 5-multi-layered hothouse rack; 6-sources of artificial lighting; 7-trays for cultivation; 8-security lighting lamp; 9-process passage; 10-fans; 11-double-glazed light aperture

For the industrial mass production of vegetables, optimized trench greenhouses were designed. Due to the trench profile, cost of construction walls is reduced. Besides, cultivation area increased due to two rows of shelves with a width of 2 m each with the possibility of two-way servicing of shelves

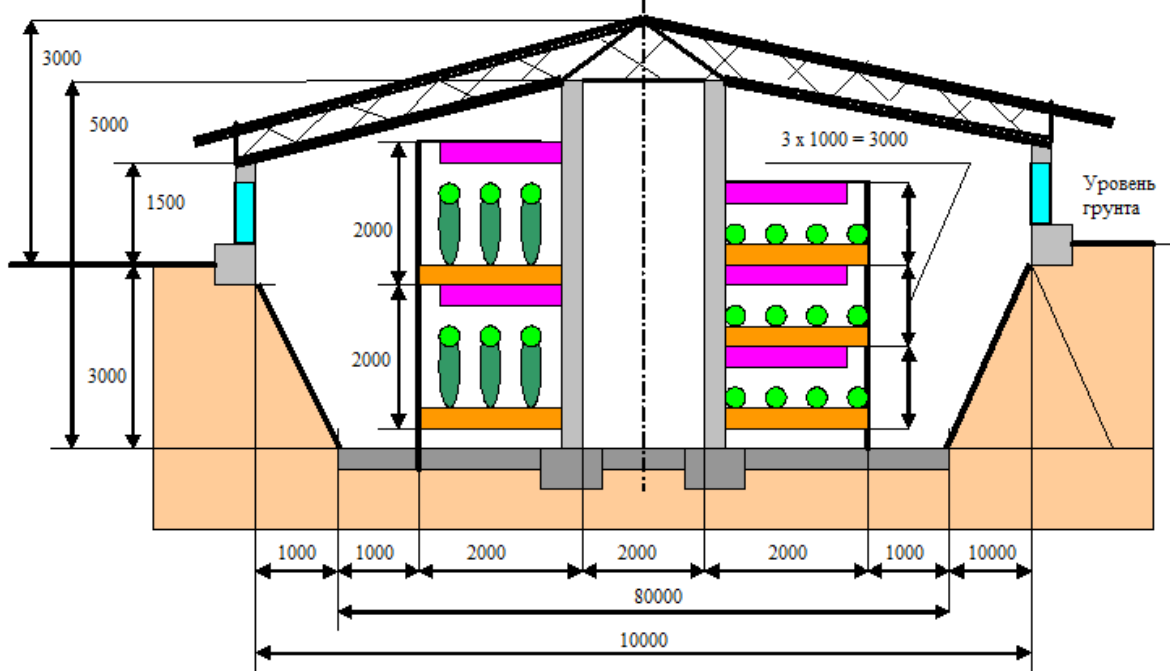


Figure 4 - Optimizing construction of trench greenhouses

Such technological elements, as a source of thermal energy in the form of the heat source with coolant circulation system, motor generator when applying autonomous power supply run in a separate compartment of the greenhouses. Greenhouse power supply is possible from commercial energy (solid, liquid or gas) and renewable energy (solar, wind, micro-hydropower plant, etc.).

The principle of fully insulated greenhouses has been tested during an industrial experiment. The experiment was carried out in the experimental greenhouse, executed according to the scheme of gelio-greenhouse, i.e. with three walls heat insulated and transparent fence for south wall. The transparent fence was made of insulating cellular polycarbonate. To create an environment completely isolated, the transparent fence was closed both outside and inside, which prevented the flow of sunlight, as well as provide additional thermal insulation. Lighting in the industrial experiment was provided by sodium lamps.



Photo 6 - Transparent fencing insulation of the experimental greenhouse from outside



Photo 7 - Transparent fencing insulation of the experimental greenhouse from inside (on the photo, artificial lighting bulbs visible)

The experiment consisted of two cycles of growing cucumbers, from September to December 2014, and from January to April 2015. The experiments fully confirmed the correctness of the choice of a new design of greenhouses.



Photo 8 - Plant parameters were monitored in the process of growth, development, and fructification

Overall, the greenhouse made in the form of a trench with the use of local and low-cost building materials, with small loss of thermal energy, which is based on the application of the artificial cultivation technology and multi-tiered shelving, will yield high technical and economic results and will have a small payback of the construction costs.

REFERENCES

- [1] Program on development of agro-industrial complex in Republic of Kazakhstan on 2013-2029 Astana, 2013. 37 p.
- [2] Hothouses are in Kazakhstan. State-of-the-art review " ofKazagro". Astana, 2008. - 30 p.
- [3] Nadirov N.K., Nekrasov V.G., Shevchenko S.A.et all.Reports NAS RK, 2016, 2. P. 137-147.(in Russ.).
- [4] Nekrasov V.G., Nadirov N.K.,Tanirbergenova A, YusupovaM.Agrarian sector, 2013, 4. P. 89-93.(in Russ.).
- [5] Nekrasov V.G., Shevchenko S.A.Agrarian sector, 2016, 1. P. 98-103(in Russ.).
- [6] НекрасовВ.Г., ШевченкоС.А. Hothouses for a continental climate (experience of mastering of hothouses of new type), LambertAcademicPublishing,Germany, 2017. – 381 p. (in Eng.)
- [7] NekrasovV.G.Oil and gas, 2015, 4. P. 83–94 (inRuss.).
- [8] Nekrasov V.G., Shevchenko S.A.et all.Oilandgas, 2016, 2. P. 138–152 (inRuss.).
- [9] NekrasovV.G., NadirovN.K.Announcer of the National engineering academy PK, 2014, 2. P. 80–83. (inRuss.).
- [10] SolodovaE.V., NadirovN.K.NewsNAS RK, 2010, 5. P. 55–62(inRuss.).
- [11] PatentKZ № 12475, 26.12.2012.
- [12] PatentKZ № 15999, 14.05.2005.
- [13] AndreevV.M., GrilihesV.A.,RumyancevV.D. Photochemical transformation of the concentrated solar radiation. - L.: Science, 1989. – P. 4-5 (inRuss.).

- [14] PatentKZ№ 28236, 12.01.2013.
- [15] PatentKZ28237, 15.06.2013.
- [16] PatentKZ27278, 10.01.2012.
- [17] PatentKZ27279, 9.10.2012.
- [18] PatentKZ№ 27684, 18.12.2013 г.
- [19] PatentKZ№ 27343, 12.11.2012 г.
- [20] PatentKZ№ 78919, 28.12.2012 г.

Н.К. Надиров, В.Г. Некрасов, Е.В. Солодова, Т. Срымов, Д.Т. Суханбердиева, М.А. Култоре

ЖАҢА БУЫН ЖЫЛЫЖАЙЫ

Аңдатпа. Қазақстанның континентальды климат жағдайы үшін алғаш рет жаңа буынды парниктік принципті жылыжай жасалды.

Қазақстан континенталды климаты үшін шыны немесе қабыршақты қоршаумен қорғалған дәстүрлі жылыжайлар қажетті тиімділікті қамтамасыз етпейтіндігі анықталды.

Дәстүрлі жылыжайлар өсірудің бірнеше циклды (көктемде - 2 циклге, қыста - 3-4 циклге дейін) өсірусалдарынан, жеміс-көкөніс өнімдерінің көлемін арттыруға мүмкіндік береді. Жылыту және жарықтандыру үшін ғимаратты салудың қосымша шығындары, көкөніс өнімдерінің ағымдағы нарықтық бағалары жеміс-көкөніс құнының өсуіне, сондай-ақ жылыжайдың өтелу мерзімі 6 жыл немесе одан да көп уақытқа созылатын шығындарын арттырады.

Жыл бойы еліміздің кез-келген өңірлерінде жеміс-көкөніс өнімдерін шығаруға мүмкіндік беретін жаңа ұрпақты жылыжайға арналған негізгі техникалық шешімдер ұсынылады. Бұл экономиканың көкөніс секторында импорт алмастыруды қамтамасыз етеді және азық-түлік қауіпсіздігін нығайтады.

Жергілікті және арзан құрылыс материалдарын пайдаланып, шұңқыр түрінде жасалған жылыжайда өсіру технологиясы толықтай жасанды жағдайларды және жинақталған тіректерді пайдалануға негізделген жылу энергиясын аз жоғалтады, жоғары техникалық және экономикалық көрсеткіштерді және құрылыс шығындарын қысқа мерзімде өтеуді қамтамасыз етеді.

Түйін сөздер: жылыжай, күн, жел, тұрақты даму, энергия көздері, энергия үнемдеу.

Information about the authors:

Nadir Karimovich Nadirov - Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences.

Place of work: The National Engineering Academy of RK. Tel. (7272) 291 31 71

Vadim Gergievich Nekrasov - Candidate of Technical Sciences.

Place of work: The National Engineering Academy of RK. Tel. (7272) 291 31 71

Elena Vladimirovna Solodova - Candidate of Biological Sciences, Corresponding Member, The National Engineering Academy of RK.

Place of work: The National Engineering Academy of RK. Tel. (7272) 291 31 71

Talgat Srymov - 2nd-year graduate (Master) student, UNESCO Department of Sustainable Development, Al-Farabi Kazakh National University

Denise Suhanberdieva Talgatovna - 2nd-year graduate (Master) student, UNESCO Department of Sustainable Development, Al-Farabi Kazakh National University

Marat Ajarhanovich Kultore - 2nd-year graduate (Master) student, UNESCO Department of Sustainable Development, Al-Farabi Kazakh National University

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 81 – 86

УДК 541.183/49+544.726

Е.Е. Ергожин¹, Н.А. Бектенов¹, Аруп К. СенГупта², А.К. Байдуллаева³,
К.А. Садыков¹, Г.Е. Абдралиева¹, К.М. Калмуратова¹, С.Б. Рыспаева¹

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан;

²Университет Лихай, Бетлехем, США;

³Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева

СОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ НОВЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИАКРИЛАТОВ И КОМПЛЕКСОНОВ

Аннотация. Поликонденсацией глицидилметакрилата, акрилонитрила и комплексонов нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФК), оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) были получены новые комплексообразующие иониты хелатной структуры со статической обменной емкостью по 0,1 н раствору HCl 3,64 и 3,43 мг-экв/г. Методом классической полярографии в статических условиях изучена сорбция ионов Sr²⁺ комплексообразующими катионитами ГМА-АКН-ОЭДФ, ГМА-АКН-НТФК. Исследована сорбция ионов стронция в статических условиях из раствора хлорида стронция в зависимости от их концентрации и pH, а также времени их контакта с ионитом. Установлено, что они обладают высокими кинетическими и сорбционными характеристиками и превосходят по своей поглощающей способности известные промышленные иониты.

Ключевые слова: комплексообразующие иониты, сорбций, ионы стронция, хелаты, комплексоны, сорбционная емкость.

Элемент стронция является основным источником загрязнения окружающей среды, в большинстве случаев из-за испытания ядерного оружия и предприятия атомной промышленности. Чрезмерное содержание ионов стронция в живых организмах становится реальной угрозой развития урвской болезни (болезни Кашина-Бека), выявляющейся в заболевании суставов, повышенной ломкости и уродством костей. В эндемичных по избыточному содержанию стронция в почве и воде регионах (Восточная Сибирь, Северный Китай, Северная Корея) урвская патология наблюдается не только у людей, но в основном среди животных.

Стронций является одним из наиболее трудноудаляемых и распространенных радионуклидов. Специфическая особенность изотопов стронция — малая сорбируемость и обусловленная ею высокая миграционная способность в окружающей среде. Большое влияние на закономерности миграции соединений стронция оказывают процессы сорбции на минеральных и органических компонентах почв. Сорбцию радионуклидов часто определяют не отдельные компоненты грунтов, а их комплексное действие, так как на поверхности природных алюмосиликатов могут сорбироваться гумусовые вещества, осаждаются оксиды и гидроксиды железа, алюминия и т. д., что необходимо учитывать при оценке миграции радионуклидов в окружающей среде [1-3].

Для комплексообразующих сорбентов особенно важной характеристикой является сорбционная емкость, обусловленная взаимодействием металла с комплексообразующими группами сорбента, которые определяют его селективные свойства. Поэтому для характеристики сорбционной способности комплексообразующих сорбентов определяют сорбционную емкость в тех условиях, при которых сорбент взаимодействует с металлом в основном за счет хелатообразующих групп [4-6].

Среди хелатообразующих ионитов фосфорнокислые катиониты выгодно отличаются такими практически важными свойствами, как достаточно высокая обменная емкость, термохимическая и радиационная стойкость, механическая прочность полимерной матрицы, повышенная селективность ко многим ионам металлов. Благодаря этим качествам они находят широкое применение для разделения и концентрирования ионов в гидрометаллургии, ядерной технологии. Они, очевидно, приобретут большое практическое значение в новых областях науки и техники [7].

Разработана сорбционно-ионометрическая методика удаления стронция из воды. Методика может быть распространена для изучения адсорбции различных веществ из других объектов окружающей среды и с использованием других сорбентов, для очистки воды от ионов стронция использованы опоки Астраханской области, обладающие высокой сорбционной емкостью по отношению к стронцию, разработанный способ очистки воды используется на предприятии «Астраханская нефтегазовая компания» (Астраханская область, Харабалин-ский район) [8-10].

В атомной энергетике в условиях нормальной эксплуатации АЭС выбросы на окружающей среду радионуклидов незначительны. В условиях аварий, особенно крупных, выбросы радионуклидов, в том числе радионуклидов стронция могут быть очень опасными для экологии. Поэтому изучения сорбции ионов Sr^{2+} остается актуальной проблемой.

Целью данной работы является исследование сорбции ионов стронция новыми фосфорсодержащими ионитами на основе глицидилметакрилата (ГМА), акрилонитрила (АКН) и нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФК), оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

Экспериментальная часть

Извлечение ионов Sr^{2+} ионитами ГМА-АКН-НТФК и ГМА-АКН-ОЭДФ в Н-форме (размер зерна 0,5–1 мм) изучали в статических условиях при соотношении сорбент: раствор, равном 1 : 400, комнатной температуре 20 ± 2 °С, варьируя концентрацию в растворах SrCl_2 ионов стронция и от 0,206 до 2,277 г/л и их кислотность в пределах рН от 1,6 до 5,9 добавлением 0,1н растворов HCl или NaOH . Продолжительность контакта сорбента с растворами составляла от 0,5 ч до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соль $\text{SrCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч». Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 М NH_4Cl по волне восстановления Sr^{2+} ($E_{1/2} = -0,16\text{В}$). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5$ °С, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 минут. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение

Хелатообразующие сорбенты часто имеют сложную химическую структуру. Кроме хелатообразующих групп, они содержат другие химически активные группы. Это могут быть группы кислотного или основного характера. Часто хелатообразующие сорбенты являются полиамфолитами.

Кислотно-основные свойства хелатообразующих сорбентов являются важной их характеристикой и в значительной мере определяют их селективность. На сорбционные свойства хелатообразующих сорбентов оказывает влияние состояние всех ионогенных групп сорбентов.

Для установления кислотно-основных свойств полимерных сорбентов широко применяется метод потенциометрического титрования. Этот метод позволяет установить наличие определенных групп в полимерном сорбенте, а в некоторых случаях и их концентрацию, рассчитать константы диссоциации ионогенных групп и полную обменную емкость сорбента [11,12].

Для оценки кислотно-основных свойств синтезированных полиэлектролитов были проведены потенциометрические исследования. Полученные результаты представлены на рисунке 1,2. Как видно из рисунка 1, потенциометрический кривой этого ионита имеет два перегиба, это свидетельствует о наличии двух разноименных активных групп, характерно для полифункциона-

нальных ионов. Кислотно-основные свойства синтезированного ионита на основе двойного сополимера ГМА-АКН и нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФК) (рисунок 2) свидетельствует о наличии двух перегибов полученного нового ионита на кривых свидетельствует о среднекислотном характере, а также указывают на их полифункциональность.

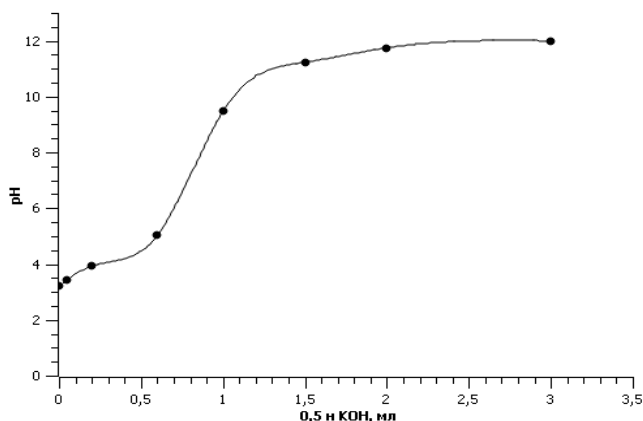


Рисунок 1 - Кривые потенциометрического титрования ионита на основе сополимера ГМА-АКН и ОЭДФ

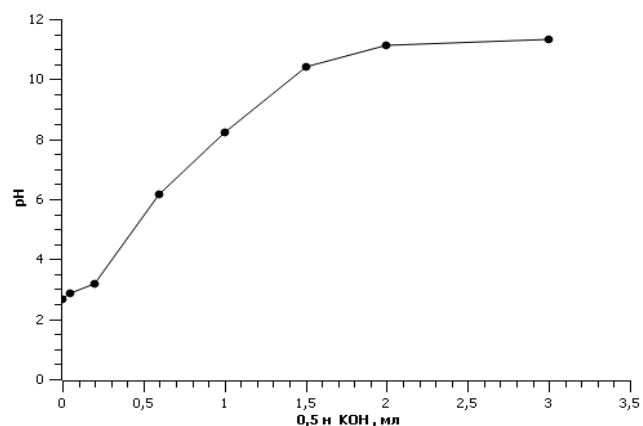


Рисунок 2 - Кривые потенциометрического титрования ионита на основе сополимера ГМА-АКН и НТФК

Исследованы сорбционные свойства комплексообразующих фосфорсодержащих ионитов на основе сополимеров ГМА-АКН:НТФК и ГМА-АКН-ОЭДФ по отношению к ионам стронция.

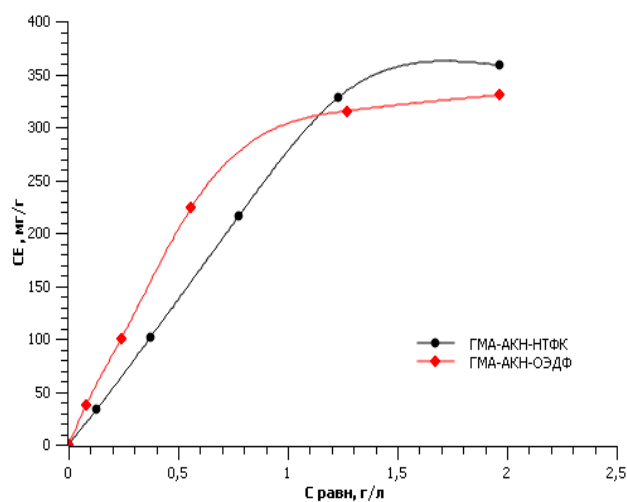


Рисунок 3 - Изотермы сорбции ионов Sr^{2+} из раствора $SrCl_2$ (pH = 5,8) ионитами ГМА-АКН-НТФК и ГМА-АКН-ОЭДФ в H^+ -форме. Продолжительность контакта – 7 сут

На рис.3 представлены изотермы сорбции ионов стронция, показывающие зависимость СЕ ионов от равновесной концентрации Sr^{2+} в растворах. Видно, что с повышением содержания концентрации ионов стронция в растворах $SrCl_2$ от 0,175 до 2,057 г/л сорбционная емкость (СЕ) ионита ГМА-АКН-НТФК по ионам стронция возрастает от 56,8 до 358,4 мг/г и СЕ сорбента ГМА-АКН-ОЭДФ возрастает с 37,6 до 315,2 мг/г.

Известно, что селективные ионообменники хорошо сорбируют ионов металлов, которые зависят от рН среды, с изменением, которого ионы металлов в растворах могут находиться в разных ионных состояниях. Результаты исследований сорбционной способности хелатообразующих ионитов на основе ГМА-АКН-НТФК и ГМА-АКН-ОЭДФ по ионам стронция от рН среды представлены на рисунке 4. Были взяты рН с интервалам от 1,6 до 5,9. Как видно из рисунка 2, в области рН от 1,6 до 3,5 наблюдается максимальная сорбционная емкость ионита ГМА-АКН-НТФК (СЕ равно 437,6 мг/г). С уменьшением кислотности раствора $SrCl_2$ рН 3,5-5,9 постепенно снижается сорбционной способности ионита. Сорбционная емкость ионита ГМА-АКН-ОЭДФ по ионам Sr^{2+} , от рН 1,6 до 3,5 постоянный и составляет 458,6 мг/г, а с рН 4,6-5,9 СЕ ионита по ионам Sr^{2+} начинает к снижению 358,8 мг/г соответственно. Уменьшение СЕ при повышении щелочности среды обусловлено, очевидно, конкурентной сорбцией протонов (H^+).

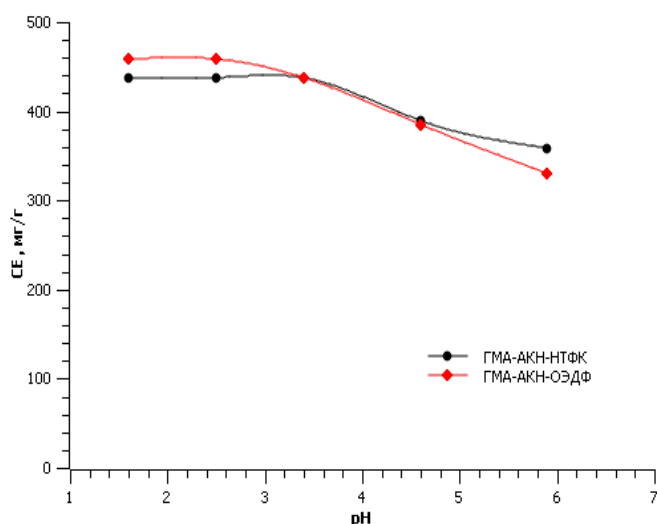


Рисунок 4 - Зависимость сорбции ионов хрома Sr ионитами ГМА-АКН-НТФК (C=1,926 г/л) и ГМА-АКН-ОЭДФ (C=2,016 г/л) от кислотности растворов $SrCl_2$ продолжительность контакта 7 сут

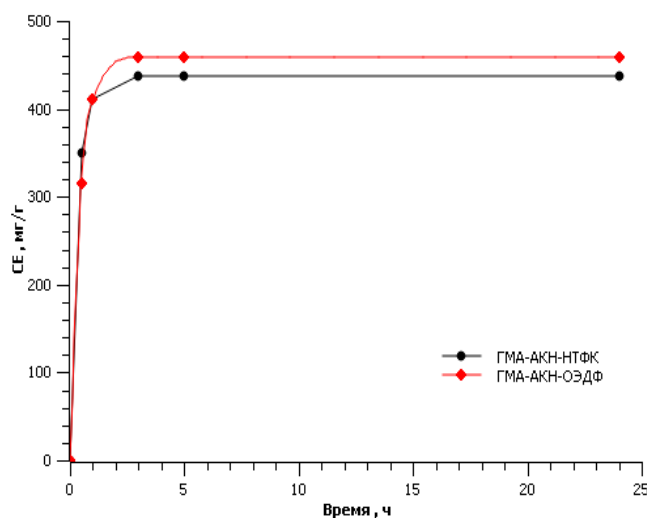


Рисунок 5 - Кинетические кривые сорбции ионов Sr ионитами ГМА-АКН-НТФК (C=1,926 г/л, рН=3,4) и ГМА-АКН-НТФК (C=2,016 г/л, рН=3,4) от времени продолжительности контакта с раствором $SrCl_2$

Степень насыщения ионита поглощаемыми ионами зависит от времени контакта сорбента с растворами. Из рисунка 5, где представлена зависимость СЕ ионита ГМА-АКН-НТФК от времени его контакта с раствором SrCl_2 (рН 3,4, концентрация ионов Sr^{2+} 2,016 г/л) следует, что равновесие устанавливается за 2 ч и кинетические кривые сорбции ионов стронция равновесное состояние ионитом ГМА-АКН-ОДЭФ и что между модельным раствором SrCl_2 содержащим 2,016 г/л ионов Sr^{2+} и имеющим рН 3,4 наступает через два часа. Следовательно данный ионообменник обладает хорошими кинетическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Василенко И. Я., Василенко О.И. Стронций радиоактивный. Энергия: экономия, техника, экология. – 2002. – № 4, С. 26-32.
- [2] Кобец С. А. Сорбция Sr (II) на монтмориллоните с осажденными на его поверхности гидроксидами железа // Харьков, Украина. 8-я международная конференция "Сотрудничество для решения проблемы отходов" 23-24 февраля 2011 г., С.168
- [3] Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники, М.: Мир. 1967. 279 с.
- [4] Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Г. Комплексообразующие иониты. – М.: Химия, 1980. –336 с.
- [5] Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Байдуллаева А.К., Садыков К.А. Комплексообразующие ионообменные материалы, синтез, свойства и их применение // Хим. журн. Казахстана. - 2016. - № 3. С. 21-30.
- [6] Баранова Н. В. Сорбция ионов переходных металлов на хелатных сорбентах с функциональными группами иминодипропионовой кислоты. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Екатеринбург – 2013 г.
- [7] Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. – А: Prints, 2010. –164 с.
- [8] Алоسمанов Р.М. Исследование сорбции ионов ртути фосфорсодержащим сорбентом // Экология и промышленность России. – 2008. – № 11. – С. 36-37
- [9] [Ryan C Smith, Arup K SenGupta. Integrating tunable anion exchange with reverse osmosis for enhanced recovery during inland brackish water desalination](#) // Environ Science Technology. – 2015. -15 may. pp.5637-44. DOI: 10.1021/es505439p
- [10] Санджиева Д. А. Сорбционное концентрирование стронция на природных минеральных сорбентах как основа очистки природных и сточных вод: диссертация ... кандидата химических наук : 03.00.16 Астрахань, 2005 125 с. : 61 06-2/15
- [11] Копич Н.И., Никольский В.М. Использование биологически разлагаемых комплексонов в качестве экологической альтернативы классическим комплексонам// Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием. «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». Новочебоксарск, 21-22 ноября 2013 г, – 94 с.
- [12] Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. – Москва, 1984. –172с.

УДК 541.183/49+544.726

Е.Е. Ергожин¹, Н.Ә. Бектенов¹, Аруп К. СенГупта², А.Қ. Байдуллаева³,
Қ.А. Садыков¹, Г.Е. Әбдралиева¹, К.М. Қалмуратова¹, С.Б. Рыспаева¹

¹«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;

²Лихай университеті, Бетлехем, АҚШ;

³Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

ЭПОКСИАКРИЛАТ ПЕН КОМПЛЕКСОНДАР НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА КОМПЛЕКСТҮЗГІШ ИОН АЛМАСТЫРҒЫШТАР АРҚЫЛЫ СТРОНЦИЙ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ

Аннотация. Глицидилметакрилат (ГМА), акрилонитрил (АКН) және нитрилотриметилфосфон қышқылы мен оксиэтилендифосфон қышқылының поликонденациясы арқылы статикалық алмасу сыйымдылығы 0,1 н HCl ерітіндісі бойынша 3,64 және 3,43 мг-экв/г болатын жаңа хелатты комплекстүзуші ион алмастырғыш шайырлар синтезделіп алынды. Классикалық поляриграф әдісімен статикалық жағдайда стронций иондарын Sr^{2+} ГМА-АКН-НТФК және ГМА-АКН-ОЭДФ катиониттерімен сорбциясы зерттелді. Статикалық жағдайда стронций хлориді ерітіндісінен стронций иондарын сорбциялаудың ерітіндінің концентрациясына, рН ортасына, сондай ақ иониттің әсер ету уақытына қатынасы зерттелді. Бұл иониттер жоғары кинетикалық және сорбциялық сипаттамалары бар және оның сіңіру сыйымдылығы жоғары, өндірістік шайыр екені анықталды.

Тірек сөздер: комплекстүзуші ион алмастырғыштар, сорбция, стронций ионы, хелат, комплексондар, сорбциялық сыйымдылық.

**E.E. Ergozhin¹, NA. Bektenov¹, Arup K. SenGupta², A.K. Baidullaeva³,
K.A. Sadykov¹, G. E. Abdralieva¹, K.M. Kalmuratova¹, S.B. Ryspaeva¹**

¹"Institute of Chemical Sciences named after A.B.Bekturov" JSC, Almaty, Kazakhstan;

² Lehigh University, Bethlehem, U.S.A.;

³Kazakh National Research Technical University after K.I.Satpaev

SORPTION OF IONS STRONTIUM WITH NEW COMPLEX - FORMING IONITES ON THE BASIS OF EPOXYACRYLATES AND COMPLEXONES

Abstract. Polycondensation of glycidylmethacrylate, acrylonitrile and nitrilotrimethylphosphonic acid (NTPA), oxyethylidene diphosphonic acid (OEDA) complexes gave new complexing chelating ion exchangers with a static exchange capacity of 0.1 N HCl 3.64 and 3.43 mg-equiv / g. The sorption of Sr²⁺ ions by complex-forming cation exchangers of GMA-AKN-OEDA, GMA-AKN-NTFA was studied by the classical polarography method under static conditions. The sorption of strontium ions under static conditions from a solution of strontium chloride depending on their concentration and pH, as well as the time of their contact with ion exchanger was studied. It was found that they possess high kinetic and sorption characteristics and surpass the known industrial ionites in their absorbing capacity.

Key words: complexing ion exchangers, sorption, strontium ions, chelates, complexones, sorption capacity.

Сведения об авторах:

Ергожин Едил Ергожаевич – д.х.н., профессор, академик НАН РК, Генеральный директор АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», ул. Уалиханова, 106, Тел. +7 (727) 291-24-64, ics_rk@mail.ru

Бектенов Несипхан Абжапарович – д.х.н., профессор, Главный научный сотрудник лаборатории ионообменных смол и мембран, АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Тел. 8 777 384 61 78, bekten_1954@mail.ru

Аруп К.СенГупта – PhD, Rossin Professor химической и экологической инженерии в университете Lehigh University USA. Telephone: (610) 758-3534 (Work), Fax: (610) 758-6405, e-mail id: arup.sengupta@lehigh.edu, Website: lehigh.edu/~aks0/

Байдуллаева Айнаш Кайратовна – инженер лаборатории ионообменных смол и мембран АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», PhD докторант КазННТУ им.К.И.Сатпаева, Тел.8708 488 89 71, ainasha.kz@list.ru

Садыков К.А. – младший научный сотрудник лаборатории ионообменных смол и мембран АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Тел. 8 702 673 02 15, kanat_sadykov_80@mail.ru

Калмуратова К.М., Абдралива Г.Е., Рыспаева С.Б. - инженер лаборатории ионообменных смол и мембран АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова».

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 87 – 92

УДК 66.02.071.7

А.А. Ешжанов¹, А.А. Волненко¹, А.Э. Левданский², Б.Н. Крганбаев¹¹ Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауэзова, г.Шымкент, Казахстан;² Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Беларусь
e.mail: nii_mm@mail.ru**К РАСЧЕТУ ЭКВИВАЛЕНТНОГО ДИАМЕТРА
КОМБИНИРОВАННОЙ РЕГУЛЯРНО–ВЗЕШЕННОЙ НАСАДКИ**

Аннотация. Исходя из анализа работы существующих теплообменников аппаратов со стационарной насадкой, показаны преимущества аппарата с трубчатой насадкой регулярной структуры, заключающиеся в том, что в трубчатой насадке возможно регулирование процесса теплообмена непосредственно в зоне контакта при подаче теплоносителя в трубы. При этом контакт происходит через стенки труб и движение теплоносителя в трубах не влияет на структуру газожидкостного слоя в аппарате. Дополнительные преимущества дает введение в контактную зону дискретных контактных элементов (шары, кубики и т.д.), которые при рабочих условиях обеспечивают очистку поверхностей контактной зоны трубного пространства, сохраняют синфазный режим взаимодействия вихрей и увеличивают межфазную поверхность.

Рассмотрено движение газа через стационарную насадку по извилистым каналам, образованным насадочными телами. Применительно к теплообменнику аппарату с комбинированной регулярно – взешенной насадкой получены уравнения для определения удельной поверхности трубчато – шаровой насадки, их объемной порозности, а также уравнение для расчета ее эквивалентного диаметра.

Дан анализ влияния шагов расположения труб в вертикальном и радиальном направлениях, диаметров труб и шаровой насадки на величину эквивалентного диаметра.

Ключевые слова: регулярная насадка, вертикальный шаг, радиальный шаг, трубы, шары, трубчато-шаровая насадка, удельная поверхность, порозность, эквивалентный диаметр.

Введение. В настоящее время разработано большое количество теплообменников аппаратов, используемых для проведения процессов абсорбции, ректификации, экстракции, охлаждения газов и жидкостей [1-5].

В большинстве случаев, в силу своих конструктивных особенностей, разработанные аппараты могут быть использованы для проведения только одного технологического процесса [6-10] или сопутствующих процессов [11-15]. Например, абсорбция горячего газа, содержащего твердые частицы. Основным процессом является абсорбция, но параллельно ей осуществляется теплообмен и очистка от твердых частиц. При этом регулирование параллельно протекающих процессов практически невозможно.

Особенностью разработанной и исследованной конструкции аппарата с трубчатой насадкой регулярной структуры [16] является то, что в ней возможно регулирование процесса теплообмена непосредственно в зоне контакта при подаче теплоносителя в трубы. При этом контакт происходит через стенки труб и движение теплоносителя в трубах не влияет на структуру газожидкостного слоя в аппарате.

Недостатком известного аппарата является то, что при проведении некоторых массообменных процессов (например, в производстве кальцинированной соды аммиачным способом в процессах абсорбции аммиака и углекислого газа раствором хлорида натрия) происходит выпадение тонкодисперсных твердых частиц, отлагающихся на трубном пучке и стенках аппарата, в результате чего возможно зарастание межтрубного пространства, приводящего к нарушению

синфазного режима, а, следовательно, к значительному снижению эффективности проводимых процессов [17-19].

Для исключения этого предлагается ввести в контактную зону дискретные контактные элементы (шары, кубики и т.д.), которые при рабочих условиях обеспечивают очистку поверхностей контактной зоны трубного пространства, сохраняют синфазный режим взаимодействия вихрей и увеличивают межфазную поверхность [20].

Методы исследований. Для проведения исследований использованы численные методы с применением ЭВМ.

Результаты исследований. Газ движется через насадку по извилистым каналам, образованным насадочными телами. Сечение этих каналов не постоянно по высоте аппарата и, следовательно, скорость газа также является переменной величиной. При изучении насадочных абсорберов исходят из средней скорости газа, которую находят делением объемного расхода газа на среднее сечение каналов [2].

Для насадочных аппаратов со стационарной насадкой [2] площадь сечения колонны S (м^2), высота насадки H (м) и ее свободный объем ε . Тогда объем пустот в насадке, т.е. объем каналов, по которым движется газ, составляет $SH\varepsilon$ (м^3). Средняя длина каналов (длина пути газа) равна Hk (здесь k – коэффициент, учитывающий извилистость каналов). Среднее значение каналов составляет:

$$S_{\text{кан}} = \frac{S \cdot H \cdot \varepsilon}{H \cdot k} = \frac{S \cdot \varepsilon}{k} \quad (1)$$

Величину $\omega = S_{\text{кан}}/S = \varepsilon/k$, равную отношению среднего сечения каналов к сечению колонны, называют живым сечением насадки [2].

Средняя скорость газа:

$$w = \frac{V_z}{S_{\text{кан}}} = \frac{V_z}{S \cdot \omega} = \frac{w_0 \cdot k}{\varepsilon}, \quad (2)$$

где $w_0 = V_z/S$ - скорость газа, отнесенная ко всему сечению колонны.

Обычно принимают $k=1$, тогда $\omega = \varepsilon$ и уравнение (2) принимает вид:

$$w = \frac{w_0}{\varepsilon} \quad (3)$$

Эквивалентный диаметр насадки определим как эквивалентный диаметр каналов, по которым движется газ [2]:

$$d_{\text{экв}} = \frac{4\varepsilon}{a_n}, \quad (4)$$

где ε - объемная порозность насадки; a_n – удельная поверхность насадки в единице объема аппарата.

Для вывода уравнения эквивалентного диаметра насадки применительно к теплообменному аппарату с комбинированной регулярно – взвешенной насадкой [17] определим составляющие формулы (4).

Удельная поверхность трубчатой насадки рассчитывается по формуле:

$$a_{mp} = \frac{\pi d_{mp}}{2 \cdot t_p \cdot t_g}, \quad (5)$$

где t_p - величина шага между трубами в радиальном направлении; t_g - величина шага между трубами в вертикальном направлении.

Удельная поверхность шаровой насадки определим по формуле:

$$a_{ш} = \frac{\pi d_{ш}^2}{2 \cdot t_p \cdot t_g \cdot l} \quad (6)$$

Здесь l – размер эквивалентный длине труб, м. Для шаровой насадки можно представить:

$$l = m \cdot d_{ш} \quad (7)$$

Тогда

$$a_{ш} = \frac{\pi d_{ш}}{2 \cdot m \cdot t_p \cdot t_g} \quad (8)$$

Удельная поверхность трубчато - шаровой насадки составит:

$$a_{общ} = a_{мп} + a_{ш} = \frac{\pi(m \cdot d_{мп} + d_{ш})}{2 \cdot m \cdot t_p \cdot t_g} \quad (9)$$

Объемную порозность трубчатой насадки определим по формуле:

$$\varepsilon_{мп} = 1 - \frac{\pi d_{мп}^2}{2 \cdot t_p \cdot t_g} \quad (10)$$

Для определения объемной порозности слоя шаровой насадки определим объем слоя:

$$V_{сл} = h \cdot \sigma \cdot l, \quad (11)$$

В этом уравнении:

относительная высота - $h = n_1 \cdot d_{ш}$. Количество шаров $h/d_{ш} = n_1$;

относительная ширина - $\sigma = (t_p + d_{мп}) = n_2 \cdot d_{ш}$. Количество шаров $(t_p + d_{мп})/d_{ш} = n_2$;

относительная длина слоя l .

Подставляя полученные значения в уравнение (11), получим:

$$V_{сл} = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot l \cdot \pi \cdot d_{ш}}{6} \quad (12)$$

Единица объема аппарата:

$$V_{ан} = 2 \cdot t_p \cdot t_g \cdot l \quad (13)$$

Тогда порозность шаровой насадки:

$$\varepsilon_{ш} = 1 - \frac{V_{сл}}{V_{ан}} = 1 - \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot \pi \cdot d_{ш}}{12 \cdot t_p \cdot t_g} \quad (14)$$

Объемная порозность трубчато-шаровой насадки:

$$\varepsilon_{\text{общ}} = 1 - \left[\frac{\pi \cdot (6 \cdot d_{mp}^2 + n_1 \cdot n_2 \cdot \pi \cdot d_u^2)}{12 \cdot t_p \cdot t_e} \right] \quad (15)$$

Эквивалентный диаметр трубчато-шаровой насадки:

$$d_{\text{экв}} = \frac{2 \cdot m \cdot [12 \cdot t_p \cdot t_e - \pi \cdot (6 \cdot d_{mp}^2 + n_1 \cdot n_2 \cdot d_u^2)]}{3 \cdot \pi (m \cdot d_{mp} + d_u)} \quad (16)$$

На рисунках 1 и 2 приведены результаты расчета по полученным уравнениям.

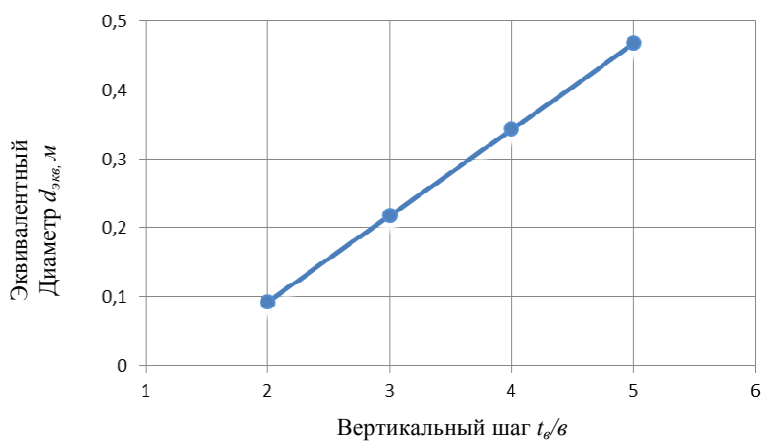


Рисунок 1 – Зависимость эквивалентного диаметра регулярно-взвешенной насадки $d_{\text{экв}}$ от шагов расположения труб в вертикальном направлении t_e / v

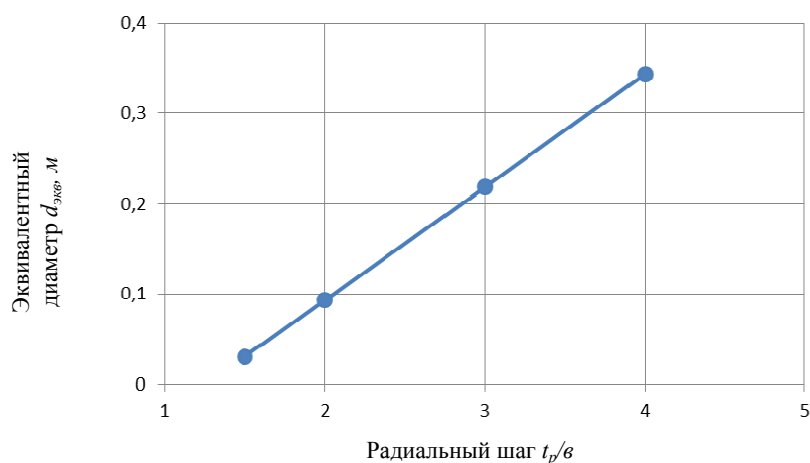


Рисунок 2 – Зависимость эквивалентного диаметра регулярно-взвешенной насадки $d_{\text{экв}}$ от шагов расположения труб в радиальном направлении t_p / v

Как видно из рисунка 1 при изменении шагов расположения труб в вертикальном направлении t_b/d от 2 до 5, также как и при изменении шагов расположения труб в радиальном направлении t_r/d от 1,5 до 2 (рисунок 2) значение величин $d_{экв}$ растут. Это очевидно, так как зависимость эквивалентного диаметра от шагов расположения труб прямо пропорциональна.

Расчет по уравнению (16) показывает, что с увеличением диаметра труб значения величин эквивалентного диаметра увеличиваются, тогда как с увеличением диаметра шаров снижается.

Выводы. Рассмотрено движение газа через стационарную насадку по извилистым каналам, образованным насадочными телами. Применительно к теплообменному аппарату с комбинированной регулярно – взвешенной насадкой получены уравнения для определения удельной поверхности трубчато - шаровой насадки, их объемной порозности, а также уравнение для расчета ее эквивалентного диаметра.

Дан анализ влияния шагов расположения труб в вертикальном и радиальном направлениях, диаметров труб и шаровой насадки на величину эквивалентного диаметра.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1975. – 752с. ISBN: 5-98535-004-5
- [2] Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
- [3] Кафаров В.В. Основы массопередачи. – М.: Высш. школа, 1979. – 439с.
- [4] Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1991. – 496с. ISBN: 5-7245-0133-3
- [5] Машины и аппараты химических производств /Под ред. И.И. Чернобыльского. - М.: Машиностроение, 1975. - 454с.
- [6] Рамм В.М. Абсорбция газов. 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 656с.
- [7] Справочник по пыли – и золоулавливаю / М.И.Биргер, А.Ю.Вальдберг, Б.И.Мягков и др. Под общ. ред. А.А.Русанова. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 312с.
- [8] Вальдберг А.Ю., Ковалевский Ю.В., Лебедев Г.К. Мокрые пылеуловители ударно-инерционного, центробежного и форсуночного действия. – М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1981. – 38с.
- [9] Дергачев Н.Ф. Мокрые золоуловители системы ВТИ. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1960. – 96с.
- [10] Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов: Справ. изд. /Алиев Г.М.-А. М.: Металлургия, 1986. – 544с. ISBN: 5-45825-201-2
- [11] Абсорбция и пылеулавливание в производстве минеральных удобрений /О.С.Ковалев, И.П.Мухленов, А.Ф.Туболкин, О.С.Балабеков и др.; под ред. И.П.Мухленова, О.С.Ковалева. – М.: Химия, 1987. – 208с.
- [12] Пленочная тепло- и массообменная аппаратура. (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии) / Под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1988. – 240с. ISBN: 5-7245-0080-9
- [13] Йордан В. Скруббер Вентури и дезинтегратор для охлаждения используемых и отходящих газов // Черные металлы. – 1966. - №7. – С.399 – 401.
- [14] Сажин Б.С., Тюрин М.П. Энергосберегающие процессы и аппараты текстильных и химических предприятий. – М.: МГТУ, 2001. – 239с. ISBN: 5-02-001540-7
- [15] Андреев Е.И. Расчет тепло - и массообмена в контактных аппаратах. Л.: Энергоатомиздат, 1985.-192с.
- [16] Инновационный патент №30217 Республика Казахстан. МПК В01D 53/20, В01D 47/14. Аппарат с насадкой для теплообмена и пылеулавливания / Волненко А.А., Балабеков О. С., Сарсенбекулы Д., Жумадуллаев Д.К., Корганбаев Б.Н.; заявитель и патентообладатель ЮКГУ им.М.Ауэзова. - № 2014/1176.1; заявл. 09.09.14; опубли. 17.08.15, Бюл. №8. – 4 с.
- [17] Зайцев И.Д., Ткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. – М.: Химия, 1986. – 312с.
- [18] Крашенинников С.А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия. – М.: Высш. школа, 1985. – 287с.
- [19] Крашенинников С.А., Греф Т.С. Технология кальцинированной соды, щелочей и глинозема. – М.: МХТИ им.Д.И.Менделеева, 1988. – 48с.
- [20] Патент на полезную модель №2092 МПК В01D 53/20, 47/14. Аппарат с насадкой для теплообмена и пылеулавливания / Бишимбаев В.К., Волненко А.А., Ескендеров М.З., Протопопов А.В., Жантасов К.Т., Анарбаев А.А. Опубли. 30.03.17, бюл. №6.

А.А. Ешжанов¹, А.А. Волненко¹, А.Э. Левданский², Б.Н. Крганбаев¹

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

²Белорусь мемлекеттік технологиялық университеті, Минск қ., Беларусь

ҚҰРАМАЛЫ ТҰРАҚТЫ - ҚАЛЫҚТАМАЛЫ САПТАМАНЫҢ ЭКВИВАЛЕНТТІ ДИАМЕТРІН ЕСЕПТЕУГЕ

Аннотация. Қолданыстағы стационарлық саптамаамалы жылуассалмасу құрылғылары жұмысын талдау негізінде тұрақты құрылымның құбырлы саптамасы бар құрылғының артықшылығы, ондағы құбырлы саптамада жылу алмасу процесін тікелей түйісу аумағында құбырларға жылуассалмадағышты беру кезінде реттеуге болады. Бұл жағдайда әсерлесу құбырлардың қабырғалары арқылы өтеді және құбырдағы сұйықтықтың қозғалысы аппараттың газ-сұйық қабатының құрылымына әсер етпейді. Қосымша артықшылықтар түйісу аумағына дискретті түйіспелі элементтерді (шарлар, текшелер және т.б.) енгізуге мүмкіндік береді, олар жұмыс жағдайында құбырлы кеңістіктің түйісу аумағының беттерін тазалауды қамтамасыз етеді, құйындардың өзара әрекеттесуінің синфазалық режимін сақтайды және фазааралық бетті үлкейтеді.

Газдың саптамалы денелермен пайда болатын ирек каналдармен стационарлы саптама арқылы қозғалысы қарастырылды. Құрамалы тұрақты - қалықтаамалы саптамасы бар жылуассалмасу аппаратына қолданылатын құбырлы-шарлы саптаманың салыстырмалы бетін, олардың көлемдік кеуектілігін анықтауға арналған теңдеулер, сонымен қатар оның эквивалентті диаметрін есептеуге арналған теңдеулер алынды.

Құбырлардың тік және радиалды бағыттардағы орналасу қадамдарының, құбырлар және шарлы саптаманың диаметрлерінің эквивалентті диаметр шамасына әсері сарапталып берілді.

Түйін сөздер: қалыпты саптама, тік қадам, радиалды қадам, құбырлар, шарлар, түтікшелі-шарлы саптама, салыстырмалы бет, кеуектілік, эквивалентті диаметр.

UDC 66.02.071.7

А.А.Yeshzhanov¹, А.А. Volnenko¹, А.Е. Levdanskiy², B.N. Korganbayev¹

¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan;

²Belorussian State Technological University, Minsk, Belarus

TO CALCULATING THE EQUIVALENT DIAMETER OF A COMBINED REGULAR-SUSPENDED PACKING

Abstract. Based on the analysis of operation of existing heat and mass transfer apparatus with a stationary packing, there are shown the advantages of apparatus with a tubular packing of regular structure, due to which it is possible to regulate the heat exchange process in the tubular packing directly in the contact zone when feeding the heat transfer fluid to the tubes. Here, the contact occurs through the tubes' walls, and the heat transfer fluid's movement in tubes does not affect the gas-liquid layer structure in the apparatus. Additional advantages are given by introduction into the contact zone of the discrete contact elements (balls, cubes, etc.), which under the operating conditions provide the cleaning of tube space contact zone surfaces, maintain the in-phase operation of vortex interaction and increase the interfacial area.

There has been studied the gas motion through the stationary packing along the winding ducts, formed by packing bodies. In respect to the heat and mass transfer apparatus with a combined regular-suspended packing, there have been derived the equations to determine the specific surface area of the tubular-ball packing, its volume porosity, and also the equation to calculate its equivalent diameter.

There has been done the analysis of the influence of the tubes arrangement pitches in the vertical and radial directions, of the tubes and ball packing diameters on the equivalent diameter value.

Keywords: regular packing, vertical pitch, radial pitch, tubes, balls, tubular-ball packing, specific surface area, porosity, equivalent diameter.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 93 – 99

УДК 66.02.071.7

Д.К. Жумадуллаев¹, А.А. Ешжанов¹, А.А. Волненко¹, А.Э. Левданский²¹ Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауэзова, г.Шымкент, Казахстан;² Белорусский государственный технологический университет, г.Минск, Беларусь
e.mail: nii_mm@mail.ru**ЕДИНЫЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО
СОПРОТИВЛЕНИЯ ТРУБЧАТОГО ПУЧКА СМЕСИТЕЛЬНОГО И
ПОВЕРХНОСТНОГО ТЕПЛООБМЕННИКОВ**

Аннотация. Тепломассообменные процессы и аппараты широко используются на предприятиях химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, газоперерабатывающей, металлургической, пищевой, химико-фармацевтической и энергетической отраслей Казахстана, а также в производствах агропромышленного комплекса, строительных материалов, в системах пылегазоулавливания.

Существующие конструкции постоянно модернизируются и создаются новые. Известными методами интенсификации тепломассообмена являются режимный и конструктивный. Как показали исследования, наиболее перспективным методом конструктивной интенсификации является метод, использующий закономерности вихревого взаимодействия потоков. Благодаря научно обоснованному выбору расстояний между турбулизирующими элементами, зависящих от их формы и размеров, можно при постоянной скорости потоков изменить режимы взаимодействия фаз или усилить характеристики массо- и теплообмена за счет вихревого перемешивания в пределах одной фазы.

Дан анализ известным данным по обтеканию элементов насадки, расположенных вдоль и поперек потока, и представлены расчетные зависимости для определения степени взаимодействия вихрей в вертикальном и радиальном направлениях. На основании закономерностей взаимодействия вихрей, образующихся при обтекании регулярно расположенных насадочных элементов, создан класс аппаратов с различным типом регулярной насадки.

Установленные закономерности и расчетные зависимости были использованы при едином подходе к расчету гидравлического сопротивления смесительных тепломассообменных и поверхностных теплообменных аппаратов.

Ключевые слова: регулярная насадка, вихри, вертикальный шаг, радиальный шаг, синфазность, степень взаимодействия вихрей, гидравлическое сопротивление, смесительные аппараты, поверхностные аппараты.

Введение. Тепломассообменные процессы и аппараты широко используются на предприятиях химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической газоперерабатывающей, металлургической, пищевой, химико-фармацевтической и энергетической отраслей Казахстана, а также в производствах агропромышленного комплекса, строительных материалов, в системах пылегазоулавливания. Вместе с тем большое разнообразие применяемых конструкций не всегда удовлетворяет требованиям производства. Одной из основных причин их простаивания и нерентабельности работы является то, что используемая технология и техника обладает высоким материальным и энергетическим индексом. Последний показатель имеет существенное значение в современных условиях рыночной экономики.

Согласно [1] при создании новой техники и технологии необходимо исходить из перспективных направлений научных и проектно-конструкторских работ в конкретной области знания с учетом реальных условий и требований к эксплуатации и изготовлению разработки.

Причем при прогнозировании облика проектируемого объекта необходимо исходить из оценки положительных и отрицательных признаков известных аналогов.

Существуют два подхода к интенсификации теплообмена: режимный и конструктивный.

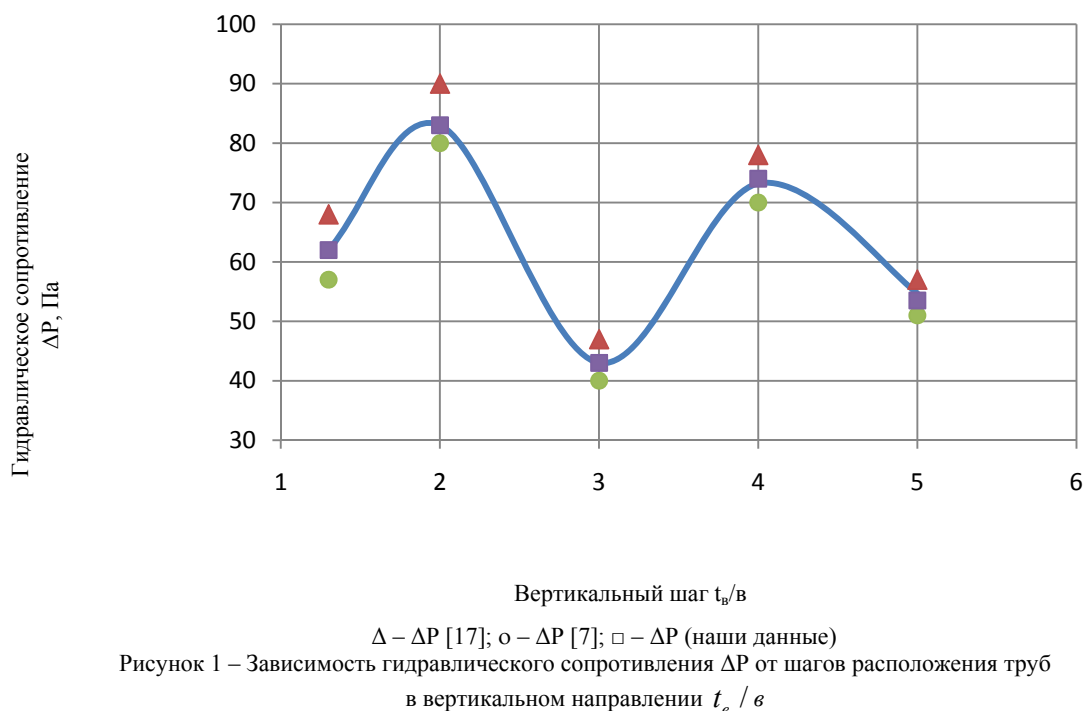
В первом определяющими параметрами являются повышение скоростей потоков. Это направление способствовало созданию аппаратов с прямоточным движением потоков, что привело к резкому и неоправданному увеличению энергетических затрат. В последние годы в Казахстане проводятся исследования [2,3] по целенаправленному управлению физико-химическими свойствами взаимодействующих фаз с целью повышения эффективности процессов тепло- и массопереноса.

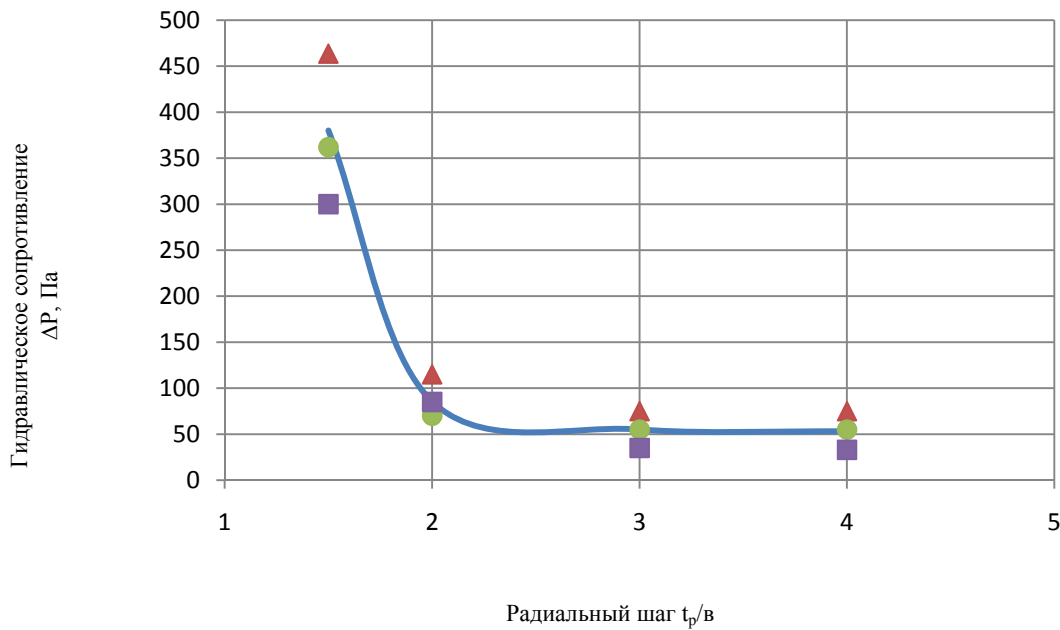
Определяющими параметрами конструктивного подхода являются размеры, формы и расположение элементов контактного устройства. Это направление впервые развито в научной школе Южно-Казахстанского государственного университета им. М.О.Ауэзова. Оно основано на научных открытиях [4,5]. Это - перспективный метод интенсификации теплообменных и газоочистных аппаратов. Так, оказалось, что благодаря научно обоснованному выбору расстояний между турбулизирующими элементами, зависящих от их формы и размеров, можно при постоянной скорости потоков изменить режимы взаимодействия фаз. Примером реализации такой задачи является созданный класс аппаратов с регулярной подвижной насадкой. Такие аппараты значительно превосходят широкоприменяемые конструкции теплообменных аппаратов вследствие невысокой энергоемкости при высокой эффективности проводимых процессов, за счет того, что в них заложен принцип создания синфазного режима взаимодействующих фаз.

Методы исследований. Для проведения исследований гидравлического сопротивления использовался метод непосредственного измерения с применением чашечного манометра и микроманометра.

Результаты исследований. В рамках проводимой нами работы проведены исследования гидравлического сопротивления (ΔP) трубного пучка регулярной структуры в зависимости от режимных и конструктивных параметров, которые сопоставлены с данными, полученными в работах [1,6,7]. В зависимости от скорости газового потока установлены три гидродинамических режима: пленочно-капельный, капельный (развитой турбулентности) и режим брызгоуноса.

Результаты исследований гидравлического сопротивления от шагов расположения труб в вертикальном и радиальном направлениях представлены на рисунках 1 и 2.





Δ – ΔP [17]; \circ – ΔP [7]; \square – ΔP (наши данные)

Рисунок 2 – Зависимость гидравлического сопротивления ΔP от шагов расположения труб в радиальном направлении t_p/d

Как видно из рисунка 1 при изменении шагов расположения труб в вертикальном направлении t_v/d от 2 до 5 кривая зависимости имеет два экстремума приходящиеся на $t_v/d=2$ и 4. При других значениях шагов наблюдается снижение величин ΔP .

При изменении шагов расположения труб в радиальном направлении t_p/d от 1,5 до 2 (рисунок 2) значение величин гидравлического сопротивления резко снижается, а после $t_p/d=2$ это снижение незначительно. Объяснением этому является следующее.

В работах [1,8,9-11] рассмотрены механизмы взаимодействия вихрей в слое шаровой насадки, призматических насадочных элементов и пластин. Известно, что за сферическими телами образуются тороидальные вихри и срыв их происходит симметрично. За пластинами, призматическими телами с круглым, квадратным, х-образным, треугольным и т.д. сечением осуществляется несимметричный срыв вихрей. В отличие от образующейся за сферой дорожки вихрей, обладающей периодом движения, след за пластинами и призматическими телами имеет еще и полупериод. В результате этого насадочные элементы, расположенные с шагом в половину меньше, чем при симметричном срыве, будут формировать вихри одновременно.

Для определения степени взаимодействия вихрей, образованных за насадочными элементами, расположенными по ходу движения потока с шагом t_e предложено уравнение [1,8]:

$$\theta_e = 0,85 + 0,15 \sin \left[\frac{\pi}{2} \left(4 \frac{t_e \cdot S \ell}{m_k \cdot \epsilon} + 1 \right) \right]. \quad (1)$$

В результате обработки результатов исследований гидродинамических параметров и анализа данных, представленных в работах [1,8,12-14], нами получены уравнения для определения m_k :

$$m_k = c(1 - e^{-t_b/b}), \quad (2)$$

где c - коэффициент, найденный обработкой экспериментальных данных гидродинамических и массообменных характеристик (для примера, у шаров $c=0,868$; цилиндров $c=0,487$; пластинчатых вращающихся элементов круглой формы $c=0,54$, квадратной формы $c=0,326$).

Входящее в уравнение (1) число Струхаля Sl , устанавливает тесную связь между частотой срыва вихрей f , скоростью потока W_Γ и шириной тела b , и в определенном интервале чисел Рейнольдса является величиной постоянной, зависящей только от геометрической формы обтекаемого тела. Для шаров $Sl=0,183$, для цилиндров $Sl=0,2$, пластин $Sl=0,137 \div 0,157$.

Важность учета влияния шага расположения обтекаемых твердых тел рядом поперек обтекаемому потоку (t_p) отмечено в работах [1,8,11,15,16]. В работе [5] определено некоторое критическое расстояние между твердыми телами, превышение которого приводит к образованию вихрей с частотой, зависящей от характерного размера обтекаемых тел. Расположение твердых тел на расстоянии менее критического приводит к тому, что частоту срыва вихрей определяет не размер обтекаемых тел, а величина зазора, образованного соседними в поперечном направлении элементами. Чем меньше зазор, тем больше частота образования и срыва вихрей. Рост числа образованных вихрей при малых величинах зазора приводит к значительному потреблению энергии потока.

Согласно [5,8] тела, расположенные в одном ряду перпендикулярно к обтекаемому потоку, инициируют образование вихрей с масштабами λ . Для дискретно расположенных тел в одном ряду, перпендикулярно обтекаемому потоку возможны два случая: в первом случае масштаб и частота вихрей определяются шириной тела (при $t_p \geq 2d_p$ $\lambda=d_p$), а во втором случае размером зазора между телами (при $t_p < 2d_p$ $\lambda=t_p-d_p$).

Из условия взаимодействия параллельных вихревых струй следует, что коэффициент, характеризующий степень взаимодействия вихрей в радиальном направлении и учитывающий изменение частоты вихреобразования, θ_p может быть определен по формуле:

$$\theta_p = \frac{t_p - \lambda}{t_p - d_p} \quad (3)$$

Среди аппаратов с регулярным расположением насадочных элементов внимание исследователей привлекает аппарат с трубчатой насадкой. Особенностью разработанной и исследованной конструкции аппарата с трубчатой насадкой регулярной структуры является то, что в ней возможно регулирование процесса теплообмена непосредственно в зоне контакта при подаче теплоносителя в трубы. При этом контакт происходит через стенки труб и движение теплоносителя в трубах не влияет на структуру газожидкостного слоя в аппарате.

Аппарат с трубчатой насадкой регулярной структуры относится к большой группе теплообменных аппаратов смесительного типа.

Потери напора потока, затрачиваемые на образование и взаимодействие вихрей в трубчатом пучке аппарата, на изменение направления газового потока, на трение газа о поверхность насадочных элементов и пленку жидкости могут быть вычислены по следующей зависимости [1,6,7,8]:

$$\Delta P_L = \xi_L \cdot \frac{H}{t_e} \cdot \frac{\rho_g W_\Gamma^2}{2\varepsilon_0^2}, \quad (4)$$

где H - высота насадки, м; ρ_g - плотность газа, кг/м³; W_Γ - скорость газа, м/с; ξ_L - коэффициент сопротивления, учитывающий потери давления при взаимодействии вихрей в вертикальном и радиальном направлениях, на трение газа о поверхность насадочных элементов и пленку жидкости; ε_0 - порозность ряда насадки

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{d}{t_p} \quad (5)$$

Обработкой экспериментальных данных ΔP_L [6,7,17] получены практически идентичные расчетные зависимости для определения коэффициентов ξ_L :

$$\xi_L = 0,25 \cdot \theta_\varepsilon \cdot \theta_p \cdot \text{Re}_{ж}^{0,1}, \quad (6)$$

В формуле (6) $\text{Re}_{ж}$ – число Рейнольдса:

$$\text{Re}_{ж} = \frac{U_{ж} \cdot d_{\text{экв}}}{\nu_{ж}}, \quad (7)$$

где $U_{ж} = L/3600$ – скорость жидкости, м/с; $\nu_{ж}$ – коэффициент кинематической вязкости жидкости, $\text{м}^2/\text{с}$; L – плотность орошения, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр насадки, м.

Для расчета потери давления на трение в межтрубном пространстве поверхностного теплообменника в работах [18-20] предложены уравнения, учитывающие конструктивные и режимные параметры. Нами предложено уравнение, аналогичное по структуре с уравнением (4):

$$\Delta p_{\text{шт}} = \lambda_{\text{шт}} \cdot \frac{D}{t_\varepsilon} \cdot \frac{\rho_{ж} \cdot W^2}{2} \quad (8)$$

Здесь D – внутренний диаметр аппарата, м; t_ε – шаг расположения труб по ходу движущегося потока.

Для расчета коэффициента $\lambda_{\text{шт}}$ нами предложено уравнение, учитывающее степень взаимодействия вихрей при обтекании труб по ходу и поперек движущегося потока:

$$\lambda_{\text{шт}} = 2,275 \cdot \theta_\varepsilon \cdot \theta_p \cdot \text{Re}^{-0,2} \quad (9)$$

Входящие в уравнение коэффициенты θ_ε и θ_p рассчитываются по формулам (1) и (3).

Выводы. Описаны и экспериментально подтверждены механизмы взаимодействия вихрей, образованных за трубами в вертикальном и радиальном направлениях. Показано наличие синфазных режимов при изменении вертикальных шагов и значение критического шага в радиальном направлении, разграничивающего два механизма образования вихрей.

Используя единый подход, предложены уравнения для расчета гидравлического сопротивления смесительных и поверхностных аппаратов, учитывающие степень взаимодействия вихрей.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Волненко А.А. Научные основы разработки и расчета вихревых массообменных и пилеулавливающих аппаратов. Дис.... докт.техн.наук. – Шымкент, 1999. – 300 с.

[2] Бренер А.М. Конвективный тепломассоперенос при движении жидкости в каналах и пленочной конденсации пара в условиях больших градиентов температуры в химических аппаратах. Дис.... докт.техн.наук. Чимкент, 1993-350с.

[3] Ташимов Л. Конвективный тепло- и массообмен в пленочных процессах химической технологии / Вопросы моделирования и устойчивости/. – Алматы: Білім, 1999. - 200с.

[4] Балабеков О.С., Петин В.Ф. Закономерность взаимодействия вихрей, возникающих при отрывном обтекании потоком газа или жидкости дискретно расположенных вдоль него тел /Диплом №144 на открытие. – М. – 2000.

[5] Балабеков О.С., Волненко А.А., Пралиев С., Корганбаев Б.Н., Балабекова М.О., Викторов С.В. Закономерность формирования параллельно движущихся вихревых струй при течении потока газа или жидкости через систему поперек к нему расположенных дискретных источников. Свидетельство о научном открытии №269. Международная ассоциация авторов научных открытий, М.- 2004.

[6] Бекибаев Н.С. Научные основы сопряженных тепло- и массообменных процессов в синфазно-вихревых аппаратах: дис. ... докт. техн. наук. – Шымкент. 2008. – 240 с.

[7] Серикулы Ж. Разработка и расчет теплообменных аппаратов с подвижной насадкой с учетом масштабного перехода: дис. ... доктора PhD. – Шымкент. 2015. -141 с.

[8] Расчет и конструирование теплообменных и пылеулавливающих аппаратов с подвижной и регулярной насадкой /Балабеков О.С., Волненко А.А. – Шымкент, 2015.- 184 с.

[9] Мустафина А.И. Гидродинамика и массообмен в аппарате с регулярной подвижной пластинчатой насадкой в широком диапазоне нагрузок по жидкости. – Дис. ... канд. техн. наук. – М., 1989 – 180с.

[10] Балабеков О.С., Волненко А.А., Серманизов С.С., Мусин Н.А. Принципиальные основы разработки теплообменного оборудования с учетом закономерностей вихреобразования // Современные машины и аппараты химических производств: Сб. тез. докл. IV Всес. научн. конф. – Чимкент, 1988, Ч.2. – С.3 – 5.

[11] Петин В.Ф. Разработка и моделирование массообменного аппарата с регулярной подвижной насадкой на основе импульсного взаимодействия фаз. Дис. ... канд. техн. наук. – М., 1982. – 241с.

[12] Перри Джон Г. Справочник инженер-химика. – Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1969. – т.1. – 639с.

[13] Fage A. – Johansen, F.C. On the flow of air behind an inclined flat plate of infinite span // Proc. Roy. Soc. – London A, 1927. – V.1. –V.116.

[14] Novak J., Svuss Csc. Vstahy mezi souřinitelem odporu a strouhalovým řísem teles // Strojirenstvi. – 1978. – t.28. – № 5. – P.282 –287.

[15] Раматуллаева Л.И., Волненко А.А., Хусанов Ж.Е., Петин В.Ф. Механизм взаимодействия вихрей в слое регулярных конических пластинчатых элементов //Тр. Межд. науч. конф. «Актуальные проблемы науки и образования в современных условиях». Шымкент: ЮКГИ им. М.Сапарбаева, 2008. – С. 132-135.

[16] Бекибаев Н.С., Волненко А.А., Раматуллаева Л.И. Механизм взаимодействия вихрей при обтекании дискретно расположенных цилиндрических тел //Наука и образование Южного Казахстана. – 2007. - №5-6 (64-65). – С. 146-150.

[17] Сарсенбекулы Д. Методология расчета и проектирования аппаратов с трубчатой насадкой регулярной структуры: дис. ... доктора PhD. – Шымкент. 2017. -143 с.

[18] Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1991. – 496с.

[19] Машины и аппараты химических производств /Под ред. И.И. Чернобыльского. - М.: Машиностроение, 1975. - 454с.

[20] Машины и аппараты химических производств: Примеры и задачи. /И.В.Доманский, В.П.Исаков, Г.М.Островский и др.; Под общ. ред. В.Н. Соколова – Л.: Машиностроение, 1982. – 384с.

Жумадуллаев Д.К.¹, Ешжанов А.А.¹, Волненко А.А.¹, Левданский А.Э.²

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

² Белорусь мемлекеттік технологиялық университеті, Минск қ., Беларусь

БЕТТІК ЖӘНЕ АРАЛАСТЫРҒЫШТЫҚ ЖЫЛУ АЛМАСТЫРҒЫШТАРДЫҢ ҚҰБЫРЛЫ ШОҒЫРЫНДАҒЫ ГИДРАВЛИКАЛЫҚ КЕДЕРГІНІ ЕСЕПТЕУДІҢ БІРЫҢҒАЙ ТӘСІЛДЕМЕСІ

Аннотация. Жылу масса алмасу процестері мен құрылғылары Қазақстанның химия, мұнай өңдеу, мұнай-химия, газ өңдеу, металлургия, азық-түлік, химия-фармацевтика және энергетика салаларында, сондай-ақ агроөнеркәсіптік кешенде, құрылыс материалдарында, шаң мен газ ұстау жүйелерінде кеңінен қолданылады.

Қолданыстағы құрылымдар үнемі модернизацияланады және жаңасы құрылады. Жылу масса алмасуды қарқындатудың белгілі әдістері режимді және конструктивті болып табылады. Зерттеулер көрсеткендей, конструктивті қарқындылықтың ең перспективалы тәсілі ағындардың құйындылық әрекеттесу заңдарын қолданатын әдіс. Өздерінің пішіні мен өлшеміне тәуелді турбулентті элементтер арасындағы қашықтықты ғылыми тұрғыдан негізделген таңдау арқасында фазалық өзара әрекеттесу режимдерін тұрақты ағынмен өзгертуге немесе бір фаза аясында құйынды араластырудың арқасында масса мен жылу алмасу сипаттамаларын жақсартуға болады.

Саптама элементтері айналасында және ағын бойында орналасқан ағындар туралы белгілі деректерге талдау жүргізілді және құйындардың тік және радиалды бағыттардағы өзара әрекеттесу дәрежесін анықтауға есептік тәуелділіктері ұсынылды. Тұрақты орналасқан саптамалық элементтерді бойлай ағу барысында қалыптасқан құйындардың өзара әрекеттесу заңдылықтарына негізделген, әр түрлі тұрақты саптамалары бар аппарат класы жасалды.

Белгіленген заңдылықтар мен есептемелік тәуелділіктер араластырғыштық жылу масса алмасу және беттік жылу алмасу аппараттарындағы гидравликалық кедергіні есептеудің бірыңғай тәсілдемесінде пайдаланылды.

Түйін сөздер: тұрақты саптама, құйындар, тік қадам, радиалды қадам, синфазалық, құйындардың өзара әрекеттесу дәрежесі, гидравликалық кедергі, араластырғыш құрылғылар, беттік құрылғылар.

D.K. Zhumadullaev¹, A.A. Yeshzhanov¹, A.A. Volnenko¹, A.E. Levanskiy²

¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan

²Belorussian State Technological University, Minsk, Belarus

e.mail: nii_mm@mail.ru

COMMON APPROACH TO THE CALCULATION OF HYDRAULIC RESISTANCE OF A HOLLOW BEAM OF CONTACT AND SURFACE HEAT EXCHANGERS

Abstract. Heat and mass transfer processes and apparatus are widely used at the enterprises of chemical, oil refining, petrochemical, gas processing, metallurgical, food, chemical-pharmaceutical and energy industries in Kazakhstan, as well as in the agro-industrial complex, building materials production, dust and gas collection systems.

The existing designs are being constantly modernized, with the new ones being created. The known methods of heat and mass transfer intensification are the operating and the design ones. As the research has shown, the most promising method of design intensification is the method, using the laws of vortex interaction of flows. Due to the scientifically substantiated choice of distances between the turbulence creating elements, depending on their shape and size, it is possible to change the phase interaction modes at a constant flow rate or to improve the mass and heat transfer characteristics due to the vortex mixing within a single phase.

There has been done the analysis of the known data on streamlining around the packing elements, arranged along and across the flow, with the calculated dependences given for determination of the vortex interaction degree in the vertical and radial directions. On the basis of the laws of interaction of vortices, being formed during streamlining around regularly arranged packing elements, there has been created a class of apparatus with different types of regular packing.

The established regularities and calculated dependencies have been used in the common approach to the calculation of hydraulic resistance of contact heat and mass transfer and surface heat exchange apparatus.

Keywords: regular packing, vortices, vertical pitch, radial pitch, in-phase operation, vortex interaction degree, hydraulic resistance, contact apparatus, surface apparatus.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 100 – 108

УДК 544

Б.Е.Савденбекова¹, А.К. Оспанова¹, Н.Ф.Уваров²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан;

²Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МУЛЬТИСЛОЙНОЙ СБОРКИ (LVL)
В ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Аннотация. В данном сообщении приводится обзор по использованию метода мультислойной сборки для получения нового типа композитных материалов с физико-химическими и химико-биологическими свойствами. Многослойная полиэлектролитная технология охватывает весь широко распространенный спектр возможностей функционализации. Метод основан на адсорбции последовательно чередующихся противоположно заряженных макромолекул и позволяет получать ультратонкие пленки заданной толщины и состава из большого количества разнообразных систем на заряженной поверхности любой геометрии как на воздухе, так и при комнатной температуре, что иллюстрирует большую универсальность технологии.

Ключевые слова: композитные материалы, ультратонкие пленки, метод мультислойной сборки.

Потенциально перспективным научным направлением с точки зрения теории и практики на сегодняшний день является создание композитных материалов с целенаправленными оптическими, электрическими, биохимическими и многими другими полезными свойствами. Особое место среди них занимают тонкие полимерные пленки, проявляющие каталитические, магнитные, антибактериальные, биосенсерные, электрохромные и фотолюминесцентные свойства.

В работе [1] автор описывает несколько методов получения таких тонких пленок: нанесение на вращающуюся дисковую подложку, термическое осаждение, химическая сборка, метод Ленгмюра-Блоджетт, послойное нанесение полиионов. В зависимости от метода получения тонкие пленки различаются по своим физико-химическим характеристикам, такими как качество нанесенного покрытия, шероховатость, стабильность, толщина, расположение молекул и имеют при этом различные практические применения [2]. Каждый из методов имеет положительные и отрицательные стороны. Так, метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет получать пленки контролируемой толщины и молекулярной ориентации, однако этим способом слои могут быть нанесены только на плоские поверхности малой площади. Метод нанесения на вращающуюся дисковую подложку не дает возможность корректно контролировать толщину получаемых пленок и молекулярную ориентацию в слоях.

Одним из наиболее дешевых и простых способов получения таких пленок является метод мультислойной сборки, так называемый метод послойной сборки, привлекающий внимание многих исследователей в связи с образованием однородных организованных поверхностных покрытий с контролируемой толщиной и шероховатостью [1]. Этот метод основан на адсорбции последовательно чередующихся противоположно заряженных макромолекул и позволяет получать ультратонкие пленки заданной толщины и состава из большого количества разнообразных систем, к тому же сборка может проводиться на заряженной поверхности любой геометрии как на воздухе, так и при комнатной температуре.

В настоящее время для получения мультислоев данным методом исследователями используются многие полимерные материалы, начиная с биополимеров, таких как белки [3] или ДНК [4], а также неорганические вещества, такие как глины, микрокапсулы, коллоидные частицы и даже биологические клетки [5].

До недавнего времени считалось, что связь в слоях таких пленок носит в основном электростатический характер. Позднее было выяснено, что связи могут обеспечиваться также водородными [6], гидрофобными и другими видами взаимодействия [7-9].

Выделяют два основных вида роста таких полимерных пленок [10]: линейный и экспоненциальный. Линейная зависимость толщины (оптической плотности) от числа слоев объясняется постоянным количеством полиэлектролита, адсорбирующегося на каждой стадии получения бислоев. Для обоснования экспоненциального роста предложены несколько моделей.

Авторы работы [11] объясняют характер роста шероховатостью пленки, увеличивающейся с числом нанесенных слоев. Макромолекулы, адсорбирующиеся в начальные слои, сильно притягиваются к поверхности, в результате чего принимают гладкую конфигурацию. С увеличением числа нанесенных слоев, влияние подложки снижается, и молекулы полиэлектролитов начинают адсорбироваться в более клубкообразном (запутанном) состоянии, увеличивая площадь поверхности пленки. В связи с этим на последующих стадиях получения мультислоев может адсорбироваться большее количество макромолекул. Другое, менее распространенное объяснение нелинейности основано на явлении диффузии свободных полиэлектролитных цепочек в мультислои при адсорбции [12-13].

Помимо полимерных молекул, в методе мультислойной сборки могут участвовать и низкомолекулярные соединения, например, красители, что делает метод более универсальным с точки зрения создания тонких полиэлектролитных мультислоев (ПЭМС) с нужными полезными свойствами [14-15]. Сборка пленок с содержанием красителей может быть привлекательна при изучении их электрохромных и оптических свойств. Так, например, в ряде работ фталоцианиновые красители проявляют хорошие оптические свойства [16] и оптическую память [17], в связи с чем электрохромизм красителей данного класса может быть использован при создании материалов нового поколения.

В работе [12] пленки были получены из поли(винилового спирта) (ПВС) с гидрофобными полимерами – полиметилметакрилат, полистирол, поли-D,L-лактид, полидиметилсилоксан. Как известно, ПВС нерастворим в органике, а другие компоненты – нерастворимы в воде. В процессе сборки важным фактором оказалось промежуточное высушивание пленки: ПВС, адсорбированный на поверхности пластинки, становится не растворим в водном растворе за счет образования водородных связей между гидроксильными группами и, возможно, молекулами воды.

Авторами работы [13], при получении пленок из органорастворимых полимеров, подтверждается необходимость подсушивания (в отличие от обычной электростатической сборки) и для других систем, где также химизм формирования пленок идет за счет гидрофобных взаимодействий и водородных связей.

Металлсодержащие полиэлектролитные мультислои были широко исследованы и нашли применение в производстве полиэлектролитных мембран, в создании и получении наночастиц, электронных и оптических материалов, а также в приготовлении наноразмерных капсул для контролируемой доставки биологически активных соединений. Одним из самых важных особенностей мультислоев является их селективная проницаемость для различных веществ. Проницаемость мультислойной пленки зависит от толщины слоя, его пористости, структуры, химического состава композиции и размера проникающего вещества. В работе авторов [18] установлено, что такие пленки непроницаемы для макромолекул с большой молекулярной массой и размерами, но они полностью проницаемы для малых полярных молекул.

Тиеке и соавторы [19] показали, что ПЭМС могут служить в качестве многофункциональных мембран и могут быть использованы для смягчения и дистилляции морской воды. Ими были получены ультратонкие мембраны методом LbL нанесением различных полимерных соединений, таких как полиэлектролиты, каликсарены, гексацианоферратные соли металлов и Берлинская лазурь. Было показано, что полиэлектролитные мультислои можно использовать в качестве нанофильтров, молекулярных и ионных сит для размер-селективного разделения нейтральных и

заряженных ароматических соединений. Специфическое взаимодействие в таких полимерных композициях идет по механизму гость-хозяин, пропускающих ионов с гибридными мембранами из р-сульфонато-каликсаренов и катионных полиэлектролитов. Мембраны обладают высокой селективностью к различным ионам металлов и могут найти применение в различных инновационных технологиях для разделения ионов разной природы. Авторы также показали возможность получения чисто неорганических мембран из берлинской лазури и аналогичных солей металлов путем последовательной адсорбции катионов переходных металлов и гексацианоферрат аниона. Благодаря пористой структуре берлинской лазури, мембраны могут быть использованы в качестве ионного фильтра, способного для отделения, например, ионов цезия от ионов натрия.

Авторы [20] использовали комплексы переходных металлов с полиэлектролитами для контролирования плотности заряда в ПЭПС пленках для получения ионселективных мембран. Методом альтернативного нанесения противоположно заряженных полиэлектролитов на пористый носитель были получены ультратонкие ионселективные мембраны. Ионы Cu^{2+} применялись в качестве ядра в ПАК/ПАА мембран для контролирования плотности заряда и, следовательно, для повышения селективности переноса анионов. Альтернативное нанесение ПАК, частично связанную в комплексы с Cu^{2+} и ПАА на пористый алюминиевый носитель с последующим удалением ионов меди и депротонирования, позволило создать $-\text{COO}^-$ положения в этих пленках. Сравнительный анализ двух мембран полученных при одинаковых условиях показал, что Cu^{2+} -содержащая ПАК/ПАА мембрана обладает в четыре раза больше селективностью при переносе $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ по сравнению с обычной ПАК/ПАА мембраной.

В работе [21] метод LbL был использован для внедрения наночастиц ZnO в многослойные полимерные пленки из полимерной матрицы ПДДА-ПСС на кварцевой пластинке. Многослойную пленку, содержащую наночастицы ZnO, получали многократной адсорбцией нитрата цинка и последующим осаждением с гидроксидом аммония. Исследования УФ-видимой спектроскопией указывают на регулярный рост наночастиц ZnO. Авторами было показано, что меняя количество циклов осаждения, можно контролировать морфологию наночастиц. Увеличив количество циклов осаждения оксида цинка на пленке (ПДДА/ПСС)_{3,5} до 6, авторам удалось получить кристаллические наночастицы с лучшей морфологией и с диаметром от 20 до 60 нм. Дальнейшее увеличение числа циклов осаждения реакции до 8 показало что, большая часть частиц росли в одномерном направлении, образуя наностружки, и размеры частиц практически не изменились. Изменения количества бислоев оказалось тоже влияет на морфологию частиц. Так, например, при увеличении количества бислоев ПДДА-ПСС до 5,5, результаты отличаются от данных по пленке с 3,5 бислоями ПДДА-ПСС. После четырех циклов осаждения, частицы остаются диспергированными в матрице. Однако, при дальнейшем увеличении числа циклов реакции осаждения до 8, рост отдельных частиц в стружки кристаллов не наблюдается.

Таким образом, метод мультислойной сборки, являясь одним из наиболее простых и дешевых, позволяет получать из большого количества разнообразных систем тонкие пленки, которые могут потенциально обладать уникальными свойствами. Интересная работа в этом плане была предложена Вангом и Ли [22], в которой они получали наноразмерные катализаторы Pd, прикрепленные к магнитным ферритовым наночастицам с помощью LbL пленок и исследовали взаимосвязь между структурой этих гибридных нанокомпозитов и их каталитической активностью при гидрировании олефиновых спиртов. Для получения наноразмерных катализаторов палладия, методом LbL наносили полиакриловую кислоту и полиэтиленмин-Pd (II) комплекс (ПЭИ-Pd (II)) на поверхности магнитных наночастиц (CoFe_2O_4 , средний размер=20 нм) с последующим восстановлением Pd (II) боргидридом натрия до Pd (0). По результатам исследований каталитической активности этих гибридных «ядро-оболочка» нанокомпозитов с разным количеством бислоев для гидрирования олефиновых спиртов был сделан вывод, что наночастицы палладия только в верхних слоях работают в качестве катализатора, вероятно, из-за затрудненности диффузии молекул олефиновых спиртов в сшитую многослойную пленку. При этом катализатор легко отделяется от реакционной смеси с помощью внешнего магнитного поля и может быть многократно использован.

Маканас и другие создали каталитический реактор путем модификации микрофильтрационных мембран из полых волокон методом LbL адсорбции полиэлектролитов и стабилизации наночастицами металла [23].

Как показали результаты этих исследований, металлические наночастицы обладают уникальными физико-химическими и каталитическими свойствами, в отличие от обычных микрофильтрационных мембран. Для этого авторами были синтезированы стабилизированные полимером металлические наночастицы внутри функциональных полимерных мембран. С этой целью применяли полимерные матрицы с функциональными группами (например, содержащие сульфокислоты), которые, прежде всего связывают наночастицы и создают условия для роста частиц металла внутри полимерной матрицы. В работе были использованы две разные стратегии. Сначала полиэфирсульфоновые микрофильтрационные полые волокна были модифицированы полиэлектролитными мультислоями. Затем полисульфоновые ультрафильтрационные мембраны подвергались УФ-фотопрививанию, с использованием р-стирол сульфоната натрия в качестве виниловых мономеров. Испытание каталитических свойств волокон осуществлялось с помощью модельной реакции - восстановления р-нитрофенола в присутствии боргидрида натрия и металлического катализатора, который широко используется для оценки новых катализаторов для реакций в водной фазе. Применение таких катализаторов могло бы привести к отказу от использования многих дорогостоящих катализаторов, таких, как платина, палладий и других. Однако применение катализаторов данного типа совершенно не ограничивается только данной областью применения. Синтез новых катализаторов типа металл-полимерный лиганд в полиэлектролитных мультислойных пленках, нанесенных на твердые носители, открывает также огромную область их применения, начиная от простых реакций обмена в технологии неорганических и органических веществ, и заканчивая сложнейшими процессами в биотехнологиях.

В современных биотехнологиях применяются различные методы получения нанокапсул. Среди них в последнее время используют метод капсулирования лекарственных веществ по технологии LbL, последовательно нанося полиэлектролиты на специальную подложку. Полученные таким путем капсулы с очень маленьким размером и ультратонкой стенкой предполагают большие перспективы их использования в фармацевтике. Главное преимущество таких мультислойных нанокапсул – это возможность варьировать толщину стенок и диаметр, используя различные полиэлектролиты и разные комбинации и природы растворителей, а также условия роста полислоев. В зависимости от типа полиэлектролита при нанесении слоев движущая сила может быть за счет электростатического связывания, либо за счет водородной связи.

В медицинской практике существует метод получения нанокапсул, основанный на использовании природы водородных связей. В частности, Кумар и др. предлагают получение капсулы комплексообразованием полиакриловой кислоты с неионизированным поливинилпирролидоном в водной среде [24]. Комплекс образуется в кислой среде при pH 2 и разрушается в щелочной при pH 7. Свойства таких водородносвязанных пленок хорошо описаны в работе Сушишвили и др. [25].

В работе Кумара противотуберкулезный препарат рифампицин загружен в полислоистые капсулы, размером несколько микрон при pH 2. При 37 °C и pH 7.4 лекарство высвобождается почти на 90 %. Проводя эксперименты *in vivo* и *in vitro*, было установлено, что инкапсулированные и свободные лекарства оказывают одинаковое действие.

В работе Жао и других приготовлены автоматически загружаемые нанокапсулы из биосовместимых и биodeградируемых полимеров как хитозан и альгинат [26]. Микрочастицы карбоната кальция, содержащие карбоксиметилцеллюлозу с пористой структурой были использованы в качестве ядра-подложки для приготовления полых капсул. Полученные таким образом мультислой сшивали раствором глутаральдегида при комнатной температуре. Частицы CaCO₃ были растворены в растворе этилендиаминтетраацетата натрия. Полученные полые микрокапсулы были погружены в раствор противоопухолевого препарата дексорубицина.

Потенциал возможности применений полиэлектролитных мультислоев для биомедицинских целей был обсужден в обзорах [27-28]. Очень часто в качестве одной из составляющих LbL пленок используют частицы глины [29]. LbL пленки были получены авторами из положительно заряженных полиэлектролитов, таких как полидиаллил диметил аммонийхлорид, полиаллиламин

гидрохлорид, полиэтиленимин и сополимеров, содержащих четвертичные мономеры акрилового аммония. Компоненты были нанесены в определенной последовательности на отрицательно заряженные частицы глины, при этом было установлено, что после нанесения каждого слоя поверхности меняют заряд от положительно к отрицательному, и наоборот.

Гибридные органо-неорганические нанокомпозиты на основе полимеров и глинистых пластинок позволяют подготовить современные продвинутое материалы с новыми прикладными свойствами в фармацевтике [30] для получения нанокапсул с контролируемым высвобождением лекарств, биосенсоров [31], также для приготовления огнестойких материалов [32] для топливных элементов.

Таким образом, использование в современных нанотехнологиях метода LbL предполагает большие потенциальные возможности в области получения новых многофункциональных полимерных композиций с нужными физико-химическими и медико-биологическими свойствами и имеют большое будущее особенно в медицине.

Современная медицина в лечебной практике сталкивается с такими негативными проблемами как воспалительные процессы, лечение которых требует больших моральных и материальных затрат. Чаще всего воспалительные процессы происходят на фоне внутрибольничных инфекций в травматологии, стоматологии, хирургических операциях и т.д. [33-36]. Внутрибольничные инфекции часто являются результатом бактериальных колонизаций медико-биологических изделий и их устройств. В случае, если происходит колонизация медицинского имплантата бактериями, то часто его необходимо заменять, что приводит к повышенной заболеваемости пациентов и повышенной стоимости лечения для системы здравоохранения не только Казахстана, но и других государств. Высокая стоимость и большая смертность больных, связанных с внутрибольничными инфекциями, привели к необходимости проводить научные исследования в области разработки условий получения антибактериальных покрытий для медико-биологических имплантатов, перевязочных и шовных материалов. Своевременное предотвращение последствий таких процессов можно решить, используя различные антибактериальные и противовоспалительные приемы на начальном этапе лечения. В связи с этим в современной медицине остро стоит вопрос разработки оптимальных условий получения многофункциональных антибактериальных и противовоспалительных наноматериалов и нанопокровов для медико-биологических целей, для которых использование метода мультислойной сборки поможет решить важные теоретические и прикладные задачи.

Одним из наиболее перспективных в научном и прикладном отношении разновидностей антибактериальных покрытий являются тонкие полимерные пленки, которые высвобождают биологические активные вещества в ответ на появление бактерий. В этом отношении больших успехов достигли научные разработки ученых США. Например, результаты патентов США № 5520664 («Катетер с поверхностью, длительно выделяющей противомикробные препараты»), патента США № 6261271 («Медицинские устройства с противоионными и антитромбогенными препаратами»), патента США № 5902283 («Пропитанные антибактериальными препаратами катетеры и другие медицинские имплантаты») имеют значительные теоретические и прикладные достижения в этой области. В работе [37] сообщается о проведении инфекционно-профилактических покрытий на силиконовых мочевых катетерах. Поверхность катетера сначала обрабатывали сонохимически в наносфере для улучшения его антибактериального потенциала, затем объединяли с полианионом гиалуриновой кислотой (НА) для создания поэтапной конструкции на силиконовых поверхностях методом мультислойной сборки. Антибактериальное действие мультислоев аминоцеллюлозного наносферы было на 40 % выше по сравнению с покрытиями на основе аминоцеллюлозного раствора. Для предотвращения образования биопленки бактерий было достаточно 5 бислоев гиалуриновая кислота / аминоцеллюлозный наносфера. В настоящее время ряд исследователей пытается решить эту проблему при помощи нанесения на поверхности имплантатов покрытий с различными антибиотиками либо напылением серебра [38]. Авторами [39] разработан способ получения серебряного антибактериального покрытия медицинских имплантатов (Патент РФ № 2536293, МПК А61L 27/30, А61С 8/00, опубл. 20.12.2014, бюлл. № 35). Метод заключается в электрохимическом покрытии поверхности имплантата ионами серебра, которые и оказывают противомикробное воздействие. Катодный материал и анодный материал

соединяются друг с другом токопроводящим способом и образуют множество локальных гальванических элементов, в результате чего противомикробное действие покрытия увеличивается. В работе [40] описан метод получения антимикробного покрытия на основе серебра при изготовлении внутритканевых эндопротезов на титановой основе (Патент РФ № 2504349, МПК А61F 2/30, А61К 33/06, А61Р 31/04, С23С 4/12, опубл. 20.01.2014 г., бюлл. № 2). Для этого осуществляют определенную подготовку серебросодержащего раствора, поверхности имплантата и формирование самого покрытия. Предварительную подготовку поверхности имплантата осуществляют путем струйной обработки поверхности порошком электрокорунда под давлением. Формирование покрытия производят плазменным напылением сначала титанового подслоя, затем серебросодержащего порошка гидроксиапатита. Такие имплантаты проявляют хорошую и длительную антибактериальную активность. В работе [41] способ нанесения покрытия с антибактериальным действием на медицинское изделие проведено на основе высокомолекулярного соединения (Патент Республики Беларусь № 13256, МПК С08J 7/00, А61L 27/00, А61L 29/00, опубл. 30.06.2010 г.). Антибактериальный агент послойно осаждают на поверхности изделия физико-химическим методом. Во всех вышеприведенных методах активация поверхности довольно сложная и дорогостоящая. Использование же метода мультислойной сборки более экономически и экологически выгодно. В связи с этим в современных инновационных нано технологиях применяют этот способ для получения антибактериальных и противовоспалительных нано покрытий не только для медико-биологических изделий, но и перевязочных материалов. Современные бинтовые материалы содержат различные активные соединения, которые полезны для заживления ран [42]. Перевязочные материалы могут быть изготовлены методом мультислойной сборки таким образом, что на поверхности нанопокровов адсорбируются и закрепляются биологически активные ингредиенты, такие как противомикробные, антибактериальные и противовоспалительные средства пролонгированного действия, что значительно облегчает заживление ран.

Например, в работе [43] были использованы магнитные наночастицы Fe_3O_4 (NPs) для улучшения механических и антибактериальных свойств композитных нановолоконных пленок (мембран) на основе хитозана (CS) и желатины (GE). Авторы установили, что зоны ингибирования *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* заметно расширились добавкой Fe_3O_4 . В целом мембраны из нановолокна из композита $Fe_3O_4/CS/GE$ с индивидуальными механическими и антибактериальными свойствами являются перспективным материалом для перевязки раны.

Заживление ран представляет собой длительный и болезненный биологический процесс и идеальная раневая повязка должна быть способна поглощать излишки экссудата, поддерживать слой раны влажным, обеспечивать адекватный газообмен и действовать как механически сильный барьер для внешней среды и обладать превосходными противомикробными свойствами, чтобы предотвратить раневую инфекцию и ускорить процесс заживления. Анализ исследований авторов [44, 45, 46] показал, что повязки с серебряным нанопокровом обладают антисептическими, противомикробными и противовоспалительными свойствами при применении даже к хроническим заболеваниям. Бинты с медовым покрытием также продемонстрировали обезболивающие свойства, превышающие их эффективность в противомикробном действии.

Авторами работы [47] были разработаны физико-химические основы получения полиэлектролитных мультислоев методом LbL с каталитическими и биологическими свойствами. Были установлены закономерности роста мультислоев ПЭИ/ПАК, ПЭИ/ПСС, QПВП/ПАК и QПВП/ПСС методом LbL нанесения противоположно заряженных полиэлектролитов на поверхности твердого носителя. Впервые была показана возможность получения катализаторов с многократной активностью на основе ПМК Co^{2+} и Cu^{2+} в вышеперечисленных полиэлектролитных мультислойных пленках. Изучено влияние различных факторов на процесс формирования мультислоев: pH, природа полимера, температура, механизм образования слоев и абсорбция ионов металлов на их поверхности. Была исследована зависимость количества абсорбированного металла на ПЭМС пленках от pH растворов наносимых полиэлектролитов и от степени кватернизации QПВП. Каталитические активности иммобилизованных катализаторов были исследованы как функция количества слоев и условий нанесения. Установлено, что между компонентами систем идет кислотно-основное взаимодействие с образованием двойных и тройных ПМК, химизм формирова-

ния которых зависит от природы иона металла-комплексообразователя, лигандов, а также от pH, ионной силы, температуры.

Впервые получены ультратонкие покрытия глина/ПАК с большим значением емкости по отношению к антибактериальному агенту - гентамицину. Установлено, что в сильно кислой среде связывание пластинок глины и ПАК в мультислои реализуется в основном за счет диполь-катионных взаимодействий между положительно заряженными функциональными группами глины и протонированными карбоксильными группами ПАК. Показано, что полученные пленки способны проявлять антибактериальную активность, т.е. выделять гентамицин в ответ на снижение pH-среды, при этом особенности pH-стимулированного поведения пленки обусловлены наличием в их составе слабой поликислоты ПАК. Предложен механизм pH стимулированного выделения гентамицина из пленки глина/ПАК.

СЭМ и АСМ методами исследованы структура и поверхностные свойства ПЭМС (глина/ПАК)_n, (глина/ПАК)_n-гентамицин и (глина/гентамицин)_n. Показана слоистая структура глинсодержащих мультислоев. Также выявлено, что они обладают высокой антибактериальной активностью по отношению к грам-положительным и грам-негативным бактериям *bacteria S. aureus*, и являются цитосовместимыми с клетками остеобласта.

Таким образом, приведенный далеко не полный перечень работ в этой области указывает на потенциальную перспективность использования метода мультислоистой сборки для получения нового типа композитных материалов с целенаправленными свойствами и является общей стратегией инновационного подхода к созданию новых биотехнологий и тканевой инженерии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Golosova A (2007) Thin polymer films based on multilayer assembly [Tonkie polimernye plenki na osnove multisloinnoi sborki] 9:34-36. (In Russian)
- [2] Ulman A (2013) Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir--Blodgett to Self--Assembly. USA. ISBN: 978-0-08-092631-5
- [3] Lvov Y, Ariga K, Ichinose I, Kunitake T. (1995) Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption, *Journal of the American Chemical Society*, 22:6117-6123. DOI: 10.1021/ja00127a026
- [4] Lvov Y, Decher G, Sukhorukov G. (1993) Assembly of thin films by means of successive deposition of alternate layers of DNA and poly (allylamine), *Macromolecules*, 20:5396-5399. DOI: 10.1021/ma00072a016
- [5] Decher G, Lehr B, Lowack K, Lvov Y, Schmitt J. New nanocomposite films for biosensors: layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA, *Biosensors and Bioelectronics*, 9:677-684. [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(94\)80065-0](https://doi.org/10.1016/0956-5663(94)80065-0)
- [6] Elbert DL, Herbert CB, Hubbell J. (1999) Thin polymer layers formed by polyelectrolyte multilayer techniques on biological surfaces, *Langmuir*, 16:5355-5362. DOI: 10.1021/la9815749
- [7] Kotov NA, Dekany I, Fendler H. (1995) Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films, *The Journal of Physical Chemistry*, 35:13065-13069. DOI: 10.1021/j100035a005
- [8] Caruso F, Caruso RA, Möhwald H. (1998) Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science*, 5391:1111-1114. DOI: 10.1126/science.282.5391.1111
- [9] Moya S. et al. (2001) Polyelectrolyte multilayer capsules templated on biological cells: core oxidation influences layer chemistry Colloids and Surfaces, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 183:27-40. Doi: 10.1016/S0927-7757(01)00537-4
- [10] Neu B. et al. (2004) Biological cells as templates for hollow microcapsules, *Journal of micro encapsulation*, 3:385-395. DOI:10.1080/02652040010000398
- [11] Bai S. et al. (2004) Hydrogen-bonding-directed layer-by-layer films: effect of electrostatic interaction on the microporous morphology variation, *Langmuir*, 26:11828-11832. DOI: 10.1021/la047968j
- [12] Serizawa T, Hashiguchi S, Akashi M. (1999) Stepwise assembly of ultrathin poly (vinyl alcohol) films on a gold substrate by repetitive adsorption/drying processes, *Langmuir*, 16:5363-5368. DOI: 10.1021/la9816050
- [13] Serizawa T. et al. (2002) Layer-by-layer assembly of poly (vinyl alcohol) and hydrophobic polymers based on their physical adsorption on surfaces, *Langmuir*, 22:8381-8385. DOI: 10.1021/la0204491
- [14] Guyomard A, Muller G, Glinel K. (2005) Buildup of multilayers based on amphiphilic polyelectrolytes, *Macromolecules*, 13: 5737-5742. DOI: 10.1021/ma050867n
- [15] McAloney R. A. et al. (2001) Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology, *Langmuir*, 21:6655-6663. DOI: 10.1021/la010136q
- [16] Hosoda M, Wada T, Yamamoto T, Kaneko A, Garito AF, Sasabe H. (1992) Four cases of low-tension glaucoma with multiple cerebral infarctions. *Jpn. J. Appl. Phys*, 31:42-49.
- [17] Ao R, Kümmerl L, Haarer D. (1995) Present limits of data storage using dye molecules in solid matrices, *Advanced Materials*, 5:495-499. DOI: 10.1002/adma.19950070522
- [18] Zhuk A, Pavluchina S, Sukhishvili SA. (2009) Hydrogen-bonded layer-by-layer temperature-triggered release films, *Langmuir*, 24:14025-14029. DOI: 10.1021/la901478v

- [19] Tieke B, Toutianoush A, Jin W. (2005) Selective transport of ions and molecules across layer-by-layer assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix [n] arenes and Prussian Blue-type complex salts, *Advances in colloid and interface science*, 1:121-131. DOI:10.1016/j.cis.2005.05.003
- [20] Balachandra AM, Dai J, Bruening ML. (2002) Enhancing the anion-transport selectivity of multilayer polyelectrolyte membranes by templating with Cu^{2+} , *Macromolecules*, 8: 3171-3178. DOI: 10.1021/ma0116349
- [21] Wang C. et al. (2008) Nucleation and growth of ZnO nanocrystals in polymer films, *Thin Solid Films*, 18:6058-6062. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.132>
- [22] Wang Y, Lee JK. (2007) Recyclable nano-size Pd catalyst generated in the multilayer polyelectrolyte films on the magnetic nanoparticle core, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1:163-168. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.069>
- [23] Macanas J. et al. (2010) Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles, *Catalysis Today*, 3:181-186. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.036>
- [24] Kumar K A. et al. (2009) Encapsulation and release of rifampicin using poly (vinyl pyrrolidone)-poly (methacrylic acid) polyelectrolyte capsules, *Materials Science and Engineering*, 8:2508-2513. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.07.019>
- [25] Kharlampieva E, Sukhishvili SA. (2006) Hydrogen-bonded layer-by-layer polymer films, *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*, 4:377-395. DOI: 10.1002/adma.200803653
- [26] Zhao Q. et al. (2007) Hollow chitosan-alginate multilayer microcapsules as drug delivery vehicle: doxorubicin loading and in vitro and in vivo studies, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 1:63-74. DOI:10.1016/j.nano.2006.11.007
- [27] Sharma S, Khuller GK, Garg SK. (2003) Alginate-based oral drug delivery system for tuberculosis: pharmacokinetics and therapeutic effects, *Journal of antimicrobial chemotherapy*, 4:931-938. DOI:10.1093/jac/dkg165
- [28] Soppimath KS. et al. (2007) Multifunctional core/shell nanoparticles self-assembled from pH-induced thermosensitive polymers for targeted intracellular anticancer drug delivery, *Advanced Functional Materials*, 3: 355-362. DOI: 10.1002/adfm.200500611
- [29] Soike T, Streff AK, Guan Ch, Ortega R, Tantawy M, Pino Ch, Shastri VP (2010) Engineering a Material Surface for Drug Delivery and Imaging using Layer-by-Layer Assembly of Functionalized Nanoparticles, *Advanced materials*, 12:1392-1397. DOI: 10.1002/adma.200903069
- [30] Pavluchina S, Sukhishvili S. (2011) Polymer assemblies for controlled delivery of bioactive molecules from surfaces, *Advanced drug delivery reviews*, 9:822-836. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.017>
- [31] Kim D. W. et al. (2002) Ordered multilayer nanocomposites prepared by electrostatic layer-by-layer assembly between aluminosilicate nanoplatelets and substituted ionic polyacetylenes, *Chemistry of materials*, 9:3925-3929. DOI: 10.1021/cm0203823
- [32] Williams LB, Metge DV, Eberl DD, Harvey RW, Turner AG, Prapaipong P, Amisha T. Poret-Peterson (2011) What makes a natural clay antibacterial, *Environmental science & technology*, 8:3768-3773. doi: 10.1021/es1040688
- [33] Cats-Baril W. et al. (2013) International consensus on periprosthetic joint infection: description of the consensus process, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 12: 4065-4075. doi: 10.1007/s11999-013-3329-4
- [34] Lentino J. R. (2003) Prosthetic joint infections: bane of orthopedists, challenge for infectious disease specialists, *Clinical Infectious Diseases*, 9:1157-1161. <https://doi.org/10.1086/374554>
- [35] Aggarwal VK. et al. (2014) Organism profile in periprosthetic joint infection: pathogens differ at two arthroplasty infection referral centers in Europe and in the United States, *The journal of knee surgery*, 5: 399-406. DOI:10.1055/s-0033-1364102
- [36] Zmistowski B. et al. (2013) Periprosthetic joint infection increases the risk of one-year mortality, *JBJS*, 24:2177-2184. doi: 10.2106/JBJS.L.00789
- [37] Francesko A. et al. (2016) Bacteria-responsive multilayer coatings comprising polycationic nanospheres for bacteria biofilm prevention on urinary catheters, *Acta biomaterialia*, 33:203-212. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.01.020>
- [38] Knetsch ML, Koole LH. (2011) New strategies in the development of antimicrobial coatings: the example of increasing usage of silver and silver nanoparticles, *Polymers*, 1:340-366. doi:10.3390/polym3010340
- [39] Rodionov IV (2014) Method for modifying the surface of titanium implants with powder of bioceramic materials [Sposob modificirovaniya poverhnosti titanovykh implantatov porowkovym bioceramicheskimi materialami] Preliminary Patent of the Russian Federation [Predvaritelnyi patent Rossiskoi Federacii]. (In Russian)
- [40] Lyasnikova AV, Lepilin AV Lyasnikov VN, Mostovaya OS, Smirnov DA (2014) Method of forming an antimicrobial coating [sposob formirovaniya antimikrobnogo pokrytiya] Preliminary Patent of the Russian Federation [Predvaritelnyi patent Rossiskoi Federacii]. (In Russian)
- [41] Rogachev AV, Tapalski DV, Yarmolenko MA, Rogachev AA, Kozlova AI (2010) A method of coating with an antibacterial effect on a medical product based on a high molecular weight compound [Sposob nanesenie pokrytya s antibakterialnym deistviem na medicinskoe izdelie na osnove vysykomolekulyarnogo soedineniya]. Preliminary Patent of the Republic of Belarus [Predvaritelnyi patent of the Republic of Belarus]. (In Russian)
- [42] Zahedi P. et al. (2010) A review on wound dressings with an emphasis on electrospun nanofibrous polymeric bandages, *Polymers for Advanced Technologies*, 2:77-95. DOI: 10.1002/pat.1625
- [43] Cai N. et al. (2016) Tailoring mechanical and antibacterial properties of chitosan/gelatin nanofiber membranes with Fe_3O_4 nanoparticles for potential wound dressing application, *Applied Surface Science*, 369:492-500. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.053>
- [44] Fan Z. et al. (2014) A novel wound dressing based on Ag/graphene polymer hydrogel: effectively kill bacteria and accelerate wound healing, *Advanced Functional Materials*, 25: 3933-3943. DOI: 10.1002/adfm.201304202

[45] Wu J. et al. (2014) In situ synthesis of silver-nanoparticles/bacterial cellulose composites for slow-released antimicrobial wound dressing, Carbohydrate polymers, 102:762-771. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.093>

[46] Lund-Nielsen B. et al. (2011) The effect of honey-coated bandages compared with silver-coated bandages on treatment of malignant wounds—a randomized study, Wound Repair and Regeneration, 6:664-670. DOI:10.1111/j.1524-475X.2011.00735.x

[47] Mentbayeva AA, Ospanova AK, Tashmuhambetova ZhX, Sokolova V, Sukhishvili S. (2012) Polymer-metal complexes in polyelectrolyte multilayer films as catalysts for oxidation of toluene, Langmuir, 32:11948-11955. DOI: 10.1021/la3025342

Б.Е.Савденбекова¹, А.К. Оспанова¹, Н.Ф.Уваров²

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университет, Алматы, Қазақстан;
²Новосибирск мемлекеттік техникалық университет, Новосибирск, Ресей

ИНЖЕНЕРЛІК ТЕХНОЛОГИЯДА БЕЛГІЛІ БІР МАҚСАТТЫ ҚАСИЕТКЕ ИЕ ПЕРСПЕКТИВАЛЫҚ КОМПОЗИТТІ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУ ҮШІН МУЛЬТИЖИНАҚТАУ ӘДІСІН (LBL) ҚОЛДАНУ

Аннотация. Бұл жұмыста физикалық-химиялық және химиялық-биологиялық қасиетке ие жаңа типті композитті материалдарды алу үшін мультикабатты жинақтау әдісін қолдану бойынша жалпы шолу жасалынған. Полиэлектролитті мультикабатты технология функционалдандырудың мүмкін болатын өте кең тараған барлық спектрін қамтиды. Аталған әдіс қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттердің бірінен кейін бірінің адсорбциялануына негізделген және ауада сонымен қатар бөлме температурасында кез келген геометриялы зарядталған төсемшеде көптеген әр түрлі жүйелерден ультражұқа қабықша алуға мүмкіндік береді.

Тірек сөздер. композитті материалдар, ультражұқа қабықша, мультикабатты жинақтау әдісі.

B.E.Savdenbekova¹, A.K. Ospanova¹, N.F.Uvarov²

¹Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan;
²Novosibirsk state technical university, Novosibirsk, Russia

APPLICATION OF THE MULTILAYER ASSEMBLY (LBL) METHOD IN ENGINEERING TECHNOLOGIES FOR OBTAINING PERSPECTIVE COMPOSITE MATERIALS WITH PURPOSE PROPERTIES

Abstract. This report provides an overview of the use of the multilayer assembly method to obtain a new type of composite materials with physical-chemical and chemical-biological properties. Polyelectrolyte multilayer (PEM) technology alone covers the entire widespread spectrum of functionalization possibilities. The method is based on the adsorption of successively alternating oppositely charged macromolecules and makes it possible to obtain ultrathin films of a given thickness and composition from a large number of diverse systems on a charged surface of any geometry both in air and at room temperature, illustrating the large versatility of the PEM technology.

Key words: composite materials, ultrathin films, multilayer assembly method.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 109 – 113

А.К. Үмбетова, Г.О. Слан, А.Т. Омарова, Г.Ш. Бурашева, К.Т. Абидулова

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: guni_9645@mail.ru, slangulnur@gmail.com

АЛМАТЫ ӨңІРІНДЕГІ *ATRAPHAXIS VIRGATA* ӨСІМДІГІНІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Аннотация: *Polygonaceae* тұқымдасына жататын 2016 жылы даярланған Алматы қаласы Ақсай шатқалынан жиналған *Atraphaxis virgata* өсімдігінің шынайылығы (ылғалдылық, жалпы күлділік, экстрактивті заттар) анықталды. Биологиялық белсенді заттардың негізгі сандық және сапалық құрамы белгілі болып, биологиялық белсенді кешен алу үшін негізгі технологиялық параметрлер өңделді. Атомды-абсорциялық спектроскопиялық әдісімен өсімдіктің макро- және микроэлементтерінің мөлшері анықталды.

Түйін сөздер: *Atraphaxis virgata*, ылғалдылық, күлділік, экстрактивті заттар, микро-, макроэлементтер, биологиялық белсенді заттар.

Жергілікті флора негізіндегі жаңа дәрілік препараттарды іздеуге және жетілдіруге бағытталған зерттеу жұмыстары қызығушылық тудырады. Синтетикалық дәрілік құралдарға қарағанда, фитопрепараттарда жанама әрекеттерді болмауы (немесе аз әсерлігі), адам ағзасымен биологиялық ұқсастығы, жеңілділігі, ұзақ және тұрақты әсері, өндірістің салыстырмалы қарапайымдылығы, жеткілікті жоғары сұраныс кезінде төмен құндылығы сияқты артықшылықтар тізбегінен тұрады.

Перспективті өсімдіктерді іздеу, халықтық және дәстүрлі медицинаның эмпирикалық дәлелдемелерін қолдану арқылы аз зерттелген таксондар арасынан және берілген таксондардың және олардың туыстық түрлерінің фотохимиялық зерттеулері нәтижесінде жүргізіледі.

Сонымен қатар, медицинада және өндірісте биологиялық белсенді қосылыстардың экстрактыларын, жаңа шикізат көздерін табу, алу тәсілдерін жетілдіру, сақтау жағдайлары, қолданылуына бағытталған ғылыми зерттеулер өте маңызды және өзекті мәселе. Бұл мәселе бай және бірегей флорасы бар Қазақстан үшін өте маңызды. Осы орайда, *Polygonaceae* тұқымдасының *Atraphaxis* текті *Atraphaxis virgata* өсімдігі қызығушылық тудырады.

Жұмыстың мақсаты: Алматы қаласы Ақсай шатқалынан жиналған *Polygonaceae* тұқымдасына жататын *Atraphaxis virgata* өсімдігінің жер үсті бөлігінің құрамындағы биологиялық белсенді заттарды анықтау, сапалық және сандық сараптама жүргізу.

Зерттеу нысаны: Қазақстан Алматы облысы, Ақсай шатқалында жиналған *Polygonaceae* тұқымдасына жататын *Atraphaxis virgata* тегі өсімдігі.

Жұмыстың міндеті: Көзделген мақсатқа жету үшін мынадай міндеттер алға қойылды:

- *A.virgata* өсімдігінің жер беті бөлігінің шынайылығын анықтау (ылғалдылық, жалпы күлділік, экстрактивті заттар)
- Шикізатқа спектрофотометриялық және титрлеу әдістерімен сандық сараптау.
- Өсімдік шикізаты негізінде биологиялық белсенді кешен алу үшін негізгі технологиялық параметрлерді өңдеу.

Polygonaceae тұқымдасы – 55 тек және 1250 түрі бар екі бөлікті өсімдік тұқымдасы. Бұл түрге көпжылдық өсімдіктермен ағаш тектес, шырмауық және бұталар кіреді[1].

Atraphaxis текті өсімдіктер жапырақтары жиі тікенек келетін, қатты, көн тәрізді және тармақталған, бұталары биік немесе аласа болады. Гүлдері қос жынысты, гүлсерігі 4-5 бөліктен тұратын қарапайым болып келеді, жеміс беретін кезде 2 сыртқы жапырақшалары төмен қарай бүркеледі, ал ішкі жапырақшалары жайылып өсіп жеміспен қойындасады. Аталығы 6 немесе 8,

жіпшелері ұлғайып сақинамен қосылып өскен. Тозандықтары сопақша және доғал, аналығы 2-3 қысқа, бос болады және бас тәрізді аналық аузы мен жуандаған бағананың жоғары жағына қосылып өседі. Жатын бір ұялы, жемісі – жаңғақ, үш қырлы немесе жалпиған жасымық тәрізді, ұрық бүгілмелі болып келеді[2].

Ғаламның көпшілік жерлерінде, сондай-ақ барлық шөлді жерлерде, балшық, ұсақ тасты аймақтарда, тау етегінде таралған. Оның СССР флорасында кездесетін 18-түрінен Қазақстан аумағында 14-түрі өседі[3].

Atraphaxis текті өсімдіктердің флавоноидтарға бай түрі анықталып, биологиялық белсенді дәрілік препараттар алынған[4,5]. Сонымен қатар, Қазақстанда өсетін *Atraphaxis* текті өсімдіктердің кейбір түрлерінің полифенолды қосылыстарына Т.К. Чумбалов, М.М. Мухамедьярова және ең алғаш В.Б. Омуркамзинова талдау жүргізген.

1978 жылы х.ғ.к. В.Б. Омуркамзинова диссертациялық жұмысында *Atraphaxis* текті өсімдіктердің химиялық құрамына зерттеу жүргізген. Нәтижесінде 21 фенолды заттар және әдебиетке енгізілмеген жаңа туындылар: 8-оксифлавонол мен О-ацилирленген флавоноидты гликозидтерді идентификациялаған[6,7].

Atraphaxis текті өсімдіктер халық медицинасында стоматит, қан тоқтатушы, асқазан-ішек ауруларын емдеуде қолданылады. Сонымен қатар, шөл далада өсімдіктің кейбір түрлері түйеге жем ретінде пайдаланылады[8].

Тәжірибелік бөлім және нәтижелері

Қазақстанның Мемлекеттік фармакопоеясының 1-ші басылымында қабылданған әдістемелер бойынша өсімдік шикізатына сапалық талдау жүргізілді. Алматы өңірінде өсетін *Atraphaxis virgata* өсімдігін кептіру кезінде үлгінің ылғалдылығы, жалпы күлділігі анықталды (1-кесте).

1 кесте - Шикізаттың шынайылығын анықтау нәтижелері.

| Өсімдік аты | Абсолютті құрғақ шикізатқа есептелген мөлшері.% | |
|-------------------|---|----------------|
| | Ылғалдылық | Жалпы күлділік |
| <i>A. virgata</i> | 8,02 | 8,94 |

Кестеде көрінгендей өсімдіктің ылғалдылығы 8,02% болған кезде жалпы күлділігі 8,94%-ды құрады.

Экстрактивті заттар дегеніміз - өсімдік шикізатын сәйкес келетін еріткіштерде ерітіп, одан алынған органикалық және бейорганикалық заттар кешені. Өсімдік шикізатында экстрактивті заттардың болуы оның шынайылығын анықтаудың негізгі сандық көрсеткіші болып табылады[9].

Өсімдік шикізаты мен қолданылған еріткіштің химиялық құрамына байланысты ондағы әсер етуші және қосымша заттар еріткішке өтуі мүмкін. Экстрактивті заттарды анықтау нәтижелері көрсетілген (2 – кесте)

2 кесте - *Atraphaxis virgata* өсімдігінің экстрактивті заттарын сандық анықтау нәтижелері

| № | Экстрагент | X, экстрактивті заттардың мөлшері,% |
|---|-------------------|-------------------------------------|
| 1 | Этил спирті (50%) | 27,26 |
| 2 | Этил спирті (70%) | 21,27 |
| 3 | Су | 26,59 |

Кестеде берілген мәндерден 50% сулы-спиртпен алынған экстракттың құрамындағы экстрактивті заттардың мөлшері су және 70% сулы-спирт ерітіндісінен алынған экстракттан артық екенін байқаймыз.

Жалпы күлде атомды-абсорбциялы спектроскопиялық әдісімен макро- және микроэлементтердің мөлшері анықталды(3-кесте)

Зерттеу нәтижесі бойынша *A. virgata* өсімдігі құрамында ең көп сандық үлес құрайтындар Са, Na К, Mg, Fe элементтері, ал ең аз сандық мөлшерді Cd, Cu, Ni, Pb элементтері екендігін көруге

болады. Улы элементтердің мөлшері зиянсыз деп белгіленген концентрациялардан аспайды, яғни бұл-аймақтардың ауыр металдармен ластанбағанның айқын белгісі болып табылады [10].

Айқындауыштарды пайдалана отырып, *A. virgata* өсімдігінің жер беті бөлігіне фитохимиялық талдау жасау барысында негізі ББЗ тобы анықталды. Олар аминқышқылдары, органикалық қышқылдар, көмірсулар, тері илегіш заттар, фенол қосылыстары, флавоноидтар, алкалоидтар, (4-кесте)

3 кесте - *A. virgata* өсімдігінің жер беті бөлігіндегі макро- және микроэлементтердің мөлшері.

| Макро және микроэлементтер | Күлдегі мөлшері, % | Макро және микроэлементтер | Күлдегі мөлшері, % |
|----------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|
| Zn | 0.025 | Mn | 0.078 |
| Cd | 0.0002 | K | 6.990 |
| Cu | 0.007 | Na | 1.396 |
| Pb | 0.0007 | Mg | 2.224 |
| Fe | 0.228 | Ca | 21.897 |
| Ni | 0.004 | | |

4-кесте. *A. virgata* өсімдігіне фитохимиялық талдау

| ББЗ | Айқындағыштар | <i>A. virgata</i> |
|--------------------|-------------------|-------------------|
| Аминқышқылдары | Нингидрин | Күлгін |
| Көмірсулар | О-толуидин | Қоңыр, жасыл түс |
| Тері илегіш заттар | ЖАК | Көкшіл-жасыл түс |
| | ванилин | Қызғылт түс |
| Фенол қосылыстары | FeCl ₃ | Көкшіл-жасыл түс |
| Флавоноидтар | NH ₃ | ашық-сары түс |
| | AlCl ₃ | Сары түс |
| Фенол қышқылдары | ДЗПНА | Қызыл-сары түс |

Бұл кестеде *A. virgata* өсімдігінің құрамындағы биологиялық белсенді заттардың топтары көрсетілген.

A. virgata өсімдігінің құрамына ББЗ-ға жасалған сандық анализ спектрофотометриялық және титрлеу әдістерімен анықталды (5-кесте).

5 кесте - *A. virgata* өсімдігінің сандық сараптау нәтижелері

| Өсімдік аты | Абсолютті құрғақ шикізатқа есептелген мөлшері, % | | | Флавоноидтар |
|-------------------|--|-----------------------|--------------------|--------------|
| | Көмірсулар | Органикалық қышқылдар | Тері илегіш заттар | |
| <i>A. virgata</i> | 1,12 | 3,45 | 3,59 | 5,5 |

Кестеде көрсетілгендей, өсімдік құрамында флавоноидтар мен тері илегіш заттар мөлшері жоғары.

Кептірілген және ұсақталған шикізатты экстракциялау күрделі физика-химиялық үрдіс (диффузия) болып табылады. Диффузиялық үрдіс ретіндегі экстракциялау үрдісінің тиімділігі, экстракция шартын таңдау кезінде алынатын, көптеген ықпалдарға тәуелді болады. [11] Экстрагент түрі, шикізат-еріткіш қатынасы, уақыт шығынын анықтайтын ықпалдар зерттелді. Экстрагент таңдауда әртүрлі концентрациядағы этил спирті қолданылып, *Atraphaxis virgata* өсімдігінен биологиялық белсенді кешен шығыны анықталды (6-кесте).

6 кесте - Әртүрлі экстрагент қолданған кездегі *Atraphaxis virgata* тегінен алынған биологиялық белсенді кешен шығымы

| Экстрагент | 50% этанол | 70% этанол | 90% этанол |
|-----------------|------------|------------|------------|
| Кешен шығымы, % | 25,74 | 20,27 | 12,83 |

ББЗ шығымына «шикізат-еріткіш» қатынасы да әсер етеді. Экстрагент мөлшері шикізаттағы биологиялық белсенді заттардың толықтай бөлінуін анықтайды (7-кесте).

7-кесте. «Шикізат-еріткіш» қатынасына тәуелді кешен шығымы

| | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|
| Шикізат (г) және экстрагент (мл) қатынасы | 1:4 | 1:5 | 1:6 | 1:8 |
| Кешен шығымы, % | 4,19 | 15,71 | 25,74 | 19,35 |

Таңдалған экстрагентте «шикізат – экстрагент» қатынасында 1:6 оптималды екені анықталды. «Шикізат-экстрагент» параметрлерінің анықтау мақсаты ең алдымен экономикалық түсінікпен анықталады, өйткені өндірістік кәсіпорын үшін пайдаланылған экстрагент мөлшері маңызды болып табылады.

8 кесте - *A. virgata* тегінен экстракция үрдісінің уақытына тәуелді кешен шығымы

| | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|
| Уақыт, сағ | 24 | 48 | 72 |
| Кешен шығымы, г | 0,5851 | 0,4903 | 0,4344 |

Осы алынған мәндер мен нәтижелерге негізделе отырып, экстракцияның келесі режимі– 25 °С температурада, 1:6 «шикізат-еріткіш» қатынасында, 24 сағ уақыт аралығында, 50% этанол ерітіндісі таңдалып алынды.

Қорытынды:

Қазақстан Республикасының Мемлекеттік Фармакопея нормасына сай Алматы облысы Ақсай шатқалынан жиналған *A. virgata* өсімдік шикізатына сандық талдау жүргізу нәтижесінде: ылғалдылығы, күлділігі, экстрактивті заттар анықталды.

Өсімдік күлінің құрамынан минералды заттар атомды-абсорбциялы спектрометр көмегімен 11 элемент анықталды, соның ішінде төртеуі макроэлементтер: натрий, калий, магний, кальций қалған жетеуі микроэлементтер: мыс, мырыш, темір, никель, марганец.

Шикізаттың құрамындағы ББЗ-ға сандық талдау жүргізе келе тері илегіш заттар, органикалық қышқылдар, флавоноидтар және полисахаридтер анықталды.

Зерттелініп жатқан өсімдік шикізатын алу технологиясы жасалды. Жүргізілген зерттеулер *A. virgata* өсімдігіндегі биологиялық белсенді заттарды экстракциялау үрдісіне әсер ететін көрсеткіштердің (экстрагент түрлілігі, оның шикізатпен қатынасы, экстракция уақыты мен еселігі) оңтайлы мәнін алуға мүмкіндік берді. Шикізат қасиетіне және экстракциялау үрдісіне негізделе отырып, экстрагент – 50 % этил спирті, «шикізат-еріткіш» қатынасы – 1:6, 24-25⁰С температурада, екі еселік экстракция уақыты – 24 сағ жағдайы таңдалып алынды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Черепанов С.К. Свод дополнений и изменений к «Флора СССР» (т.т. 1 15), Ленинград, 1973г. 114-116 с.
- [2] Байтенов М.С. Флора Казахстана. Родовой комплекс флоры.- Алматы, 2001. - Т.2. – 280 с
- [3] Исламбеков Ш.Ю., Садыков А.С., Каримджанов А.К., Исмаилов А.И.. Фенольные соединения некоторых растений семейства гречишных. “Тезисы второго Симпозиума по фенольным соедин.” А-Ата, 1970.-19-25 с.
- [4] Павлов Н.В. «Флора Центрального Казахстана». Алматы, 1936, том 3, - 110-118с
- [5] Омуркамзинова В.Б. Диссертационная работа. Алматы, 1978.44-45с.
- [6] Чумбалов Т.К., Мухамедьярова М.М., Омуркамзинова В.Б. Полифенолы некоторых видов курчавки Казахстана. Алматы, 1978.-3-8с
- [7] Чумбалов Т.К., Мухамедьярова М.М., Омуркамзинова В.Б. 3-рамнозид 7-О-метилгоссипетина из *Atraphaxis frutescens*.1974.-793-794 с.
- [8] Чумбалов Т.К., Омуркамзинова В.Б. *Atraphaxis frutescens*. Химия природных соединений. Алматы, 1971. – 91-93с.
- [9] Государственная Фармакопея РК.– 2008. - Т. 1. – 591 с.
- [10] Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах – Алматы: Қазақ Университеті, 2004. - 116- 117 с.
- [11] Государственная Фармакопея СССР. Вып.2: Общие методы анализа. - М.: Медицина, 1991. – 387 с.

А.К. Умбетова, Г.О. Слан, А.Т. Омарова, Г.Ш. Бурашева, К.Т. Абидкулова

Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА *ATRAPHAXIS VIRGATA* АЛМАТИНСКОГО РЕГИОНА

Аннотация. Определен доброкачественный состав (влажность, общая зольность, экстрактивная вещества) растения *Atraphaxis virgata* семейства *Polygonaceae* заготовленные в ущелье Аксай Алматинской области. Изучены качественный, количественный состав основных групп биологически активных веществ. Оработаны основные технологические параметры для получения биологически активного комплекса. Изучен методом атомно-абсорбционной спектроскопией состав макро- и микроэлементов растения

Ключевые слова: *Atraphaxis virgata*, влажность, общая зольность, экстрактивное вещество, макро- и микроэлементы, биологически активные вещества.

A.K. Umbetova, G.O. Slan, A.T. Omarova, G.Sh. Burasheva, K. T. Abidkulova

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

THE STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF *ATRAPHAXIS VIRGATA* FROM THE ALMATY REGION

Abstract. The qualitative composition (moisture, total ash content, extractive substance) of the *Atraphaxis virgata* plant, *Polygonaceae* family harvested in the ravine Aksay of Almaty region was determined. Atomic-absorption spectroscopy studied the composition of macro- and microelements of the plant. The qualitative and quantitative composition of the basic biologically active substances groups, the basic technological parameters for obtaining the biologically active complex were studied.

Keywords: *Atraphaxis virgata*, moisture, total ash content, extractive substance, macro- and microelements, biologically active substances.

Сведения об авторах:

Slan Gulnur- bachelor 4 course, al-Farabi KazNU, c. Almaty, Taugul 71, phone: 8 708 806 2932, e-mail: slangulnur@gmail.com

Umbetova Almagul- PhD in Chemistry, al-Farabi KazNU, c. Almaty, st. Turkebaeva 42, phone: 8 777 805 1276, e-mail: alma_0875@mail.ru

Abidkulova Karime - leading specialist of the department of Biodiversity and bioresources, al-Farabi KazNU, c. Almaty, Kazakhstan, e-mail: karime_58@mail.ru

Burasheva Gaukhar – Professor, Doctor of Chemical Sciences, al-Farabi KazNU, c. Almaty, st. Timiryazeva 71, ap.23, phone: 8 777 245 4751, e-mail: gauharbur@mail.ru

Omarova Aibanu- Master 2 course, al-Farabi KazNU, c. Almaty, phone:8 778 872 57 51, e-mail: t.a.omarova@list.ru

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 114 – 121

Ж.Н. Комекбай, З.Б. Халменова, А.К. Умбетова, А.Г. Бисенбай

Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И РАЗРАБОТКА ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ *MELISSA OFFICINALIS* L

Аннотация. В данном исследовании были разработаны основы комплексного исследования культивируемого и дикорастущего растения рода *Melissa* (*мелисса*). Определены доброкачественности сырья: влажность, общая зола, зола не растворимая в 10 % HCl, сульфатная зола, экстрактивные вещества. Проанализирован макро- и микроэлементный состав общей золы методом атомно-абсорбционной спектроскопией. Проведен анализ компонентного состава на основные классы природных веществ. Отработаны основные технологические параметры получения биологически активного комплекса из исследуемых видов растений варьированием природы экстрагента, его соотношением с сырьем, времени и кратности экстракции.

Ключевые слова: *Melissa officinalis* L, экстрактивные вещества, влажность, общая зола, зола не растворимая в HCl, сульфатная зола, макро- и микроэлементный состав, атомно-абсорбционная спектроскопия, фитохимический анализ.

Одним из приоритетов развития отечественной науки и практики химии природных соединений является более полное использование собственных ресурсов дикорастущего и культивируемого растительного сырья и создание эффективных препаратов на его основе, доступное по ценам и не уступающее по качеству зарубежным аналогам. Среди природных биологически активных соединений, применяемых для лечения заболеваний верхних дыхательных путей, особое внимание заслуживает растения семейства *Lamiaceae Lindl* (яснотковые) [1].

Род *Melissa* (*мелисса*) включает, от 2 до 10 видов. Растет как сорное растение в садах, у дорог, на полях, изредка одичалым в нижнем поясе гор, так же данное растение культивируют. Наиболее ценный вид *Melissa officinalis* L (мелисса лекарственная.), родиной которой является район восточного Средиземноморья. Культивируют мелиссу лекарственную во многих странах мира, где она входит в реестр фармакопейных растений.

В культуру данное растение введено по всей Европе и Северной Америке а в Казахстане растение интродуцируют в Южно Казахстанской (г.Шымкент), Жамбылской (г.Тараз), Кызылординской, Алматинской областях. Дикорастущие виды *Melissa officinalis* L распространены в Центральной и Южной Европе, на Кавказе, Средней и Ближней Азии, Северной Африке и Северной Америке [2].

Биологическая ценность сырья мелиссы лекарственной обусловлена комплексом биологически активных веществ, таких как эфирные соединения, фенольные вещества, витамины.

Фенольные соединения *Melissa officinalis* представлены фенолкарбоновыми кислотами и их производными, флавоноидами и кумаринами. Анализ литературных данных показывает что, в мелиссе лекарственной, выращенной в Европе, были идентифицированы *n*-кумаровая, феруловая, кафтаровая и кофейная кислоты. Другими исследователями были выявлены розмариновая, кофейная и протокатеховая кислоты .

Кроме того, характерными для данного растения является флавоноиды – гликозиды лютеолина и апигенина. Водный экстракт мелиссы лекарственной содержит гидролизуемые дубильные вещества в количестве 4,32 % и флавоноиды в количестве 2,06 % [3].

Целебные свойства надземной части Melissa лекарственной обусловлены высоким содержанием эфирного масла. Его наиболее характерными компонентами являются монотерпены – цитраль, гераниол, нерол, цитронеллол, цитронеллаль. Эфирное масло Melissa лекарственной содержит также линалоол, геранилацетат, мирцен, п-цимол, бета-кариофилленоксид, бета-кариофиллен и другие терпеноиды, причём в общей сложности выделено и описано более 200 соединений.

Второй группой компонентов эфирного масла являются фенилпропаноиды, среди которых наиболее характерной является розмариновая кислота. Фенилпропаноиды – класс растительных органических соединений ароматического ряда, которые синтезируются шикиматным путем, преимущественно через аминокислоту фенилаланин. Характерным структурным фрагментом является бензольное кольцо с приединенной к нему разветвленной трехуглеродной цепью. Фенилпропаноиды обладают широким спектром функций – защита от травоядных животных и микробных заболеваний, защита от ультрафиолетового света, служат структурными компонентами клеточных стенок, пигментов, выполняют роль сигнальных молекул. Фенилпропаноиды представлены также этиловым эфиром розмариновой кислоты, кофейной кислотой, хлорогеновой кислотой, п-кумаровой кислотой, феруловой и синаповой кислотами. Содержание розмариновой кислоты в листьях Melissa составляет от 0,54 до 1,79% [4].

Листья Melissa содержат также тритерпены – урсоловую и олеаноловую кислоты (0,50% и 0,17% соответственно) и их производные, терпеноиды – глюкозиды нерола, гераниола, нероловой кислоты. В них найдены горечи, кумарины (эскулетин), до 5% дубильных веществ, янтарная кислота, слизь, тетрасахарид стахиоза (соединение двух остатков галактозы с глюкозой и фруктозой), каротин (0,007–0,01%), витамины С (0,15%), В1, В2, Е [1;2].

Melissa находит широкое применение в медицине, в парфюмерно-косметической и пищевой промышленности во многих странах. Сырье Melissa обладает седативным, спазмолитическим, иммуномодулирующим, антидепрессивным, антигистаминным, антиоксидантным, противовоспалительным и антимикробным действием. Кроме того обнаружено, что это растение обладает противовирусной активностью в отношении вирусных инфекций, таких как оспа, грипп, герпес [5].

Лекарственные средства, в состав которых входит Melissa, обладают выраженными успокоительными, спазмолитическими и ветрогонными свойствами. Установлено, что Melissa проявляет легкое снотворное действие. Такая фармакологическая активность обуславливается в основном компонентами эфирного масла. Седативное и спазмолитическое действие проявляется при применении небольших доз Melissa, а последующее их увеличение не усиливает этих эффектов [6].

В семенах Melissa лекарственной содержится до 20% жирного масла так же содержится до 20% жирного масла.

Настойка Melissa проявляет протективное действие при экспериментальной язве желудка. При этом установлено, что она усиливает моторику желудка, обладает желчегонными и гемостатическими свойствами. На подопытных животных установлено спазмолитическое действие Melissa. Ее настойка уменьшает напряжение гладких мышц кишечника, проявляет бронхолитические свойства. Эфирные масла Melissa проявляют противовоспалительные, бактериостатические и противовирусные свойства. Японскими учеными проведено исследование противомикробной активности компонентов эфирного масла растения *Melissa officinalis* L в отношении ряда патогенных грибов и микробактерий туберкулеза. Наиболее активными оказались альдегиды (цитраль, цитронелаль), а менее активными – спирты (гераниол) эфирного масла растения [7].

Целью научно-исследовательской работы является обоснование возможности использования культивируемого и дикорастущего вида *Melissa officinalis* L, интродуцируемого в условиях Алматинской области для получения экстракта с последующим изучением химического состава.

Объектами исследования служат образцы растения семейства *Lamiaceae* род *Melissa* (Melissa) и ее вид *Melissa officinalis* L (Melissa лекарственная). Сырье индивидуально культивируемого на экспериментальном участке лаборатории лекарственных растений института фитоинтродукции и ботаники при Министерстве науки и образования Республики Казахстан, города Алматы и дикорастущий вид Melissa лекарственной заготовленной в Алматинской области.

Экспериментальная часть и обсуждение

Доброкачественность сырья определяется его внешними признаками и числовыми показателями (влажность, зольность, содержание экстрактивных веществ).

Все показатели доброкачественности определялись по методикам ГФ РК, Европейской Фармакопеи и другими литературными источниками [8;9]. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Числовые показатели доброкачественности растения вида *Melissa officinalis* L

| Показатели доброкачественности | Растение <i>Melissa officinalis</i> L | |
|--|---------------------------------------|--------------|
| | Культивированный | Дикорастущий |
| Влажность, % | 5,36 | 4,42 |
| Общая зола, % | 7,91 | 10,60 |
| Сульфатная зола, % | 15,36 | 15,74 |
| HCl зола, % | 13,80 | 14,68 |
| Содержание экстрактивных веществ (70% спирт) | 41,40 | 38,03 |

Как видно из данных, представленных в таблице 1, содержание влаги в растении культивированного вида (5,36%) больше, чем содержание в образце дикорастущего вида растения (4,42%) меньше.

Содержание экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье – важный числовой показатель, определяющий его доброкачественность, особенно для тех видов сырья, у которых количественное определение действующих веществ не проводится.

В зависимости от химического состава лекарственного растительного сырья и используемого растворителя в извлечение переходят те или иные действующие и сопутствующие вещества.

Растворитель, который следует брать при определении экстрактивных веществ, указан в соответствующей НТД на данный вид сырья. Обычно это тот же растворитель, который применяют при приготовлении настойки или экстракта из этого сырья. Чаще всего это этиловый спирт (50 или 70%-ный) или вода.

Из данных таблицы 1 следует, что наибольшее количество экстрактивных веществ извлекается культивированным видом растения.

В растительном сырье проводится определение золы общей, сульфатной золы, золы нерастворимой в 10%-ной HCl, которая представляет собой остаток после обработки общей золы HCl и состоит в основном из силикатов, являющихся для некоторых объектов естественной составной частью, но чаще результатом загрязнения сырья песком, землей и камешками. Таким образом, повышенное содержание нерастворимой в соляной кислоте части золы указывает на значительное содержание в растительном сырье минеральной примеси. Количество сульфатной золы соизмеримо с содержанием металлов в растениях, образующих нерастворимые в воде сульфаты. Содержание всех видов золы в надземной части растения не превышает максимально приемлемого значения для фармакопейных образцов.

Следующим параметром определения является минеральный состав. Исследуемые виды растений отличаются высоким содержанием золы.

Минеральные элементы по их содержанию в растении делят на макроэлементы, микроэлементы и ультрамикроэлементы. К макроэлементам относятся Na, K, Ca, Mg их содержание в золе измеряется сотыми долями процента. Микроэлементы: Zn, Cu, Ni, Mn, Fe.

В надземной части содержатся макроэлементы: K, Ca, Na, Mg; микроэлементы: Mn, Fe, Cu, Zn, Ni. *Калий и натрий* играют ведущую роль в регулировании водно-солевого баланса и кислотно-щелочного равновесия организма. *Кальций* играет огромную роль в жизнедеятельности человеческого организма. В организме человека содержится 1000-1200 г кальция, 99% - включено в костную ткань, дентин, эмаль зубов, а 1% играет исключительно важную роль как

внутриклеточный кальций, кальций крови и тканевой жидкости, то есть играет важнейшую роль в формировании костей. *Магний* участвует во многих процессах, происходящих в организме – в выработке энергии, усвоении глюкозы, передаче нервного сигнала, синтезе белков, построении костной ткани, регуляции расслабления и напряжения сосудов и мышц. *Марганец* влияет на развитие скелета, участвуя в процессе остеогенеза, а поэтому необходим для нормального роста. Марганец участвует в реакциях иммунитета, в кроветворении и тканевом дыхании, поддерживает репродуктивные функции, участвует в регуляции углеводного и липидного обмена. *Цинк* входит в структуру активного центра нескольких сотен металлоферментов. Он необходим для функционирования ДНК- и РНК- полимераз, контролирующих процессы передачи наследственной информации и биосинтез белков, а тем самым и репаративные процессы в организме. *Никель* участвует в стимулировании процессов кроветворения, активации некоторых ферментов. Он обладает высокой способностью усиливать окислительно-восстановительные процессы в тканях. Никель в сочетании с кобальтом, железом, медью участвует в процессах кроветворения, а самостоятельно - в обмене жиров, обеспечении клеток кислородом. В определенных дозах он активизирует действие инсулина. *Железо* является важнейшим микроэлементом, принимает участие в дыхании, кроветворении, иммунобиологических и окислительно-восстановительных реакциях, входит в состав более 100 ферментов [10;11].

В общей золе методом атомно-абсорбционной спектроскопией определено содержание макро- и микроэлементов. Данные представлены в таблице 2-3.

Таблица 2 – Содержание макроэлементов - К, Са, Na, Mg

| Макроэлементы | <i>Растение Melissa officinalis L</i> | |
|---------------|---------------------------------------|-----------------------|
| | культивированный, % | дикорастущий, % |
| К | $1.173 \cdot 10^{-3}$ | $0.737 \cdot 10^{-3}$ |
| Na | $0.802 \cdot 10^{-3}$ | $0.221 \cdot 10^{-3}$ |
| Са | $0.639 \cdot 10^{-3}$ | $0.178 \cdot 10^{-3}$ |
| Mg | $0.313 \cdot 10^{-3}$ | $1.401 \cdot 10^{-3}$ |

Таблица 3 – Содержание микроэлементов Fe, Zn, Mn, Cu, Ni

| Микроэлементы | <i>Растение Melissa officinalis L</i> | |
|---------------|---------------------------------------|-----------------------|
| | культивированный, % | дикорастущий, % |
| Cu | $0.716 \cdot 10^{-3}$ | $0.394 \cdot 10^{-3}$ |
| Fe | $4.387 \cdot 10^{-3}$ | $1.266 \cdot 10^{-3}$ |
| Mn | $0.361 \cdot 10^{-3}$ | $0.677 \cdot 10^{-3}$ |
| Ni | 0 | $0.502 \cdot 10^{-3}$ |
| Zn | $0.486 \cdot 10^{-3}$ | $0.335 \cdot 10^{-3}$ |

Из данных таблиц 2 и 3 следует отметить, что наибольшее количество макро- и микроэлементов составляет в растении *Melissa officinalis L* дикорастущего вида. В надземной массе культивированного и дикорастущего вида доминирующими микроэлементами является Fe. В культивированном виде растения отмечено повышенное содержание макроэлементов как К, Na, Са а в дикорастущем виде Mg и К. Содержание тяжелых металлов не превышает предельно допустимых норм [11].

Проведен сравнительный фитохимический анализ надземной массы растения на основные классы биологически активных веществ. Данные представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Фитохимический анализ растений *Melissa officinalis* L. культивированного и дикорастущего вида

| БАВ | Проявители | <i>Melissa officinalis</i> L. | |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|
| | | культивированный | дикорастущий |
| Углеводы | о-толуидин | зеленый | зеленый |
| Дубильные вещества | ЖАК | синий | синий |
| | FeCl ₃ | синий | синий |
| Флавоноиды | NH ₃ | желтое | ярко-желтое |
| | AlCl ₃ | ярко-желтое | ярко-желтое |
| | SiHNO | оранжево-красное | оранжево-красное |
| Каротиноиды | KMnO ₄ | обесцвечивание | обесцвечивание |
| Алкалоиды | Фосфорно-молибденовая кислота | обесцвечивание | обесцвечивание |
| Аминокислоты | нингидрин | фиолетовое | фиолетовое |
| Карбоновые кислоты | мочевина | коричневое | желто-коричневое |
| | MgAc ₂ | - | - |

Фитохимическим анализом с использованием диагностирующих проявителей в надземной части, растения вида *Melissa officinalis* L. были обнаружены основные группы БАВ, такие как дубильные вещества, аминокислоты, алкалоиды, фенольные соединения, органические кислоты, флавоноиды, каротиноиды [12].

Методом бумажной хроматографии при использовании достоверных образцов в исследуемых видов растений идентифицированы углеводы и аминокислоты.

Оптимальная технология выделения экстракта из растения Melissa была разработана с учетом требований ГФ РК к переработке растительного сырья [13;14].

Важным параметром в технологии получения растительного экстракта является соотношение сырья и растворителя от 1:4 до 1:8. По 5г надземной части экстрагировали разным объемом 50%, 70%, 90% этилового спирта. При этом постоянными факторами процесса экстракции были: время экстракции (24 часа) и температура (23-25°C). Данные параметры получения растительного экстракта представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Определение оптимального экстрагента для экстракции расследуемого сырья

| m,г const | Растворители | t, час const | T, °C const | m(г):v (мл) | Количество сухого экстракта, % <i>Melissa officinalis</i> L. | |
|--------------|--------------------|-----------------|----------------|----------------|---|--------------|
| | | | | | Культивированный | дикорастущий |
| 5 | 50% этиловый спирт | 24 | 23-25°C | 1:4 | 0,528 | 0,783 |
| | | | | 1:6 | 2,501 | 2,670 |
| | | | | 1:8 | 5,124 | 8,574 |
| 5 | 70% этиловый спирт | 24 | 23-25°C | 1:4 | 2,604 | 3,211 |
| | | | | 1:6 | 3,25 | 4,454 |
| | | | | 1:8 | 7,94 | 10,264 |
| 5 | 90% этиловый спирт | 24 | 23-25°C | 1:4 | 0,447 | 0,695 |
| | | | | 1:6 | 1,121 | 1,880 |
| | | | | 1:8 | 3,344 | 3,212 |

Из данных таблиц следует что оптимальным экстрагентом оказалось 70%-ный этанол. Наибольший выход процентного содержания экстракта показывает экстрагирование 70%-ным этанолом при соотношении сырье: экстрагент 1:8 количество сухого экстракта в культивированном виде составило 7,94%, а в дикорастущем 10,264%.

Еще одним важным параметром в технологии получения экстрактов является соотношение выбранного экстрагента с сырьем. Для определения оптимального объема, выбранного экстрагента изменяют соотношение сырья и растворителя от 1:5 до 1:8. По 5 г надземной части культивированного и дикорастущего вида *Melissa officinalis* L. 70 % этилового спирта. При этом постоянными факторами процесса экстракции были: время экстракции (24 часа) и температура (23-25°C). Данные представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Определение оптимального соотношения сырья и экстрагента

| | | | | |
|---|------------------|---------|---------|---------|
| Масса сырья, г const | | 5 | 5 | 5 |
| Время экстракции, час const | | 24 | 24 | 24 |
| Температура экстракции, °С const | | 23-25°С | 23-25°С | 23-25°С |
| Соотношение сырья (г) и экстрагента (мл) | | 1:4 | 1:6 | 1:8 |
| V ₂ объем отфильтрованного экстракта, мл | культивированный | 3,5 | 5,0 | 9,5 |
| | дикорастущий | 4,0 | 6,7 | 11,3 |
| Количество экстракции, % | культивированный | 1,76 | 3,25 | 5,24 |
| | дикорастущий | 2,24 | 4,62 | 6,89 |

При выбранном экстрагенте (70 %-ный этанол), оптимальным оказалось соотношение сырья-экстрагент 1:8 в культивированном виде количество экстракта составило 5,24% а в дикорастущем виде 6,89%; при температуре 24-25°С и времени 24 часа.

Целесообразность определения параметров “сырьё-экстрагент” определяется прежде всего экономическими соображениями, так как для промышленного предприятия, вопрос о количестве используемого экстрагента является существенным.

Определение времени экстракции является важным параметром, так нужно определить, когда извлекается весь комплекс биологический активных веществ. Было изучено влияние времени экстракции растительного сырья на выход экстракта. Экстрагирование проводилось 70%-ным этанолом при соотношении сырья: экстрагент 1:8. Данные представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Определение времени экстракции

| Экстрагент (мл), const | | 70 %-ный этанол | 70 %-ный этанол | 70 %-ный этанол |
|---|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Соотношение сырья (г) и экстрагента (мл), const | | 1:8 | 1:8 | 1:8 |
| Время, (час) | | 24 | 48 | 72 |
| V ₂ объем отфильтрованного экстракта, мл | культивированный | 17 | 2 | 7 |
| | дикорастущий | 13 | 8 | 11 |
| Выход субстанции, % | культивированный | 0.3939 | 0.0605 | 0.1365 |
| | дикорастущий | 0.2902 | 0.2785 | 0.2336 |

На основании этих рассуждений и полученных данных, оптимальным оказалось следующий режим: экстракция 70% этанолом в течение 24 часов при температуре не более 23-25°С при соотношении сырья:экстрагент 1:8. При таком режиме количество экстракта составило в культивированном виде 0.3939 %, в дикорастущем 0.2902 %.

Выводы. По результатам научно- исследовательской работы был проведен сравнительный анализ химического состава надземной части культивированного и дикорастущего вида растения рода *Melissa (Melissa officinalis L)* семейства *Lamiaceae*; Отработаны технологические параметры: различных концентраций экстрагентов; зависимость соотношения сырья - растворитель; зависимость процесса от времени и числа экстракций. Оптимальным условием для получения растительной субстанции является экстрагент 70% этиловый спирт, соотношение экстрагента и сырья 1:8, время двухкратной экстракции 24 часа, температура 23-25°С.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Флора Казахстана. Семейства *Melissa Lamiaceae Lindl.* - Т.6. - Алма-Ата, 1963. - с. 437-438.
 [2] Зузук Б.М. Мелисса лекарственная (*Melissa officinalis L.*) / Б.М. Зузук, Р.В. Куцук // Провизор. – 2002. – № 1. – С. 36-39.
 [3] Patora J. Flavonoids from lemon balm (*Melissa officinalis L., Lamiaceae*) / J. Patora, B. Klimek // Acta Polonica Pharmaceutica. – 2002. – Vol. 59, № 2. – P. 139-143.
 [4] Evaluation of phenolic acid derivatives and essential oil content in some *Melissa officinalis L.* varieties / Oniga, L. Vlase, A. Toiu [et al.] // Farmacia. – 2010. – Vol. 58, № 6 – P. 764-769.
 [5] Antiherpetic effect of *Melissa officinalis L.* extracts / Z. Dimitrova, N. Manolova, S. Pancheva [et al.] // Acta Microbiol Bulg. – 1993. – Vol. 29. – P. 65-72

- [6] Antioxidant activity of *Melissa officinalis* leaves / E. Koksal, E. Bursal, E. Dikici [et al.] // J. Med. Plant.Res. – 2011. – Vol. 5, № 2 – P. 217-222.
- [7] Муравьева Д.А, Сальмина Л.А, Яковлев Г.П. Фармакогнозия. - М.: Мед., 2002. – 656 с.
- [8] Государственная фармакопея Республики Казахстан. Т. 1. – Алматы: Изд. дом «Жибек Жолы», 2008. – 592 с.
- [9] European Pharmacopoeia. – Strasburg, 2001. – P. 1705.
- [10] Добрынина Н.А. Биологическая роль некоторых химических элементов// Химия в школе.-1991.-№2. – С. 6-14
- [11] Мифтахова А.Ф. Фитохимическое изучение растений некоторых видов семейства яснотковых. Автореф. дис. кан-та. хим. наук. Алматы 2002. 23-25 С.
- [12] Р.А.Музычкина, Д.Ю.Корулькин, Ж.А.Абилов Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах.- Алматы: Қазақ университеті, 2004. - 288с
- [13] Хроматография на бумаге // под ред. Хайса И.М., Мацека М. – М.: Национальная литература», 1962. – 852 с.
- [14] С.А. Минина, И.Е. Каухова. Химия и технология фитопрепаратов. М.: 2004 г.

REFERENCES

- [1] Flopa Kazaxctana. Cemejctva *Melissa Lamiaceae* Lindl. Т.6. Alma-Ata, 1963 с. 437-438. (in Russ.)
- [2] Zuzuk B.M. *Melissa lekarstvennaja (Melissa officinalis L.)* B.M. Zuzuk, R.V. Kucik. Provizor. 2002. № 1. S. 36-39. (in Russ.)
- [3] Patora J. *Flavonoids from lemon balm (Melissa officinalis L., Lamiaceae)* J. Patora, B. Klimek: Acta Poloniac Pharmaceutica. 2002. Vol. 59, № 2. P. 139-143. (in Eng.)
- [4] *Evaluation of phenolic acid derivatives and essential oil content in some Melissa officinalis L. varieties* Oniga, L. Vlase, A. Toiu [et al.] Farmacia. 2010. Vol. 58, № 6.P. 764-769. (in Eng.)
- [5] *Antiherpes effect of Melissa officinalis L. extracts* Z. Dimitrova, N. Manolova, S. Pancheva [et al.] Acta Microbiol Bulg. 1993. Vol. 29. R. 65-72
- [6] *Antioxidant activity of Melissa officinalis leaves.* E. Koksal, E. Bursal, E. Dikici [et al.] J. Med. Plant.Res. 2011. Vol. 5, № 2. P. 217- 222. (in Eng.)
- [7] Мурaв'ева Д.А, Сaл'мина Л.А, Яковлев Г.П. *Фармакогнозия*. М.: Мед., 2002. 656 с. (in Russ.)
- [8] *Gocudapctvennaja farmakopeja Pecpubliki Kazaxctan.* Т. 1. Алматы: Изд. дом «Жибек Жолы», 2008. 592 с. (in Russ.)
- [9] European Pharmacopoeia. Strasburg, 2001. P. 1705. (in Eng.)
- [10] Dobrynina N.A. *Biologicheskaja rol' nekotoryh himicheskix jelementov.* Himija v shkole.1991.№2. S. 6-14.(in Russ.)
- [11] Miftahova A.F. *Fitohimicheskoe izuchenie rastenij nekotoryh vidov semejstva jasnotkovyx.* Avtoref. dis. kan-ta. him. nauk. Almaty, 2002. 23-25 S. (in Russ.)
- [12] *Xromatografija na bumage pod red.* Xajsa I.M., Maceka M. M.: «Nacional'naja literatura», 1962. 852 s. (in Russ.)
- [13] P.A.Muzychkina, D.Ju.Kopul'kin, Zh.A.Abilov *Kachectvennyj i kolichestvennyj analiz osnovnyx grupp BAV v lekarstvennom rastitel'nom syr'e i fitoppeparatax.* Almaty: Қазақ univepciteti, 2004. 288c(in Russ.)
- [14] S.A. Minina, I.E. Kauhova. *Himija i tehnologija fitopreparatov.* М.: 2004 g.(in Russ.)

Ж.Н. Көмекбай, З.Б. Халменова, А.К. Үмбетова, А.Ф Бисенбай

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

MELISSA OFFICINALIS L ӨСІМДІГІ НЕГІЗІНДЕ ФИТОХИМИЯЛЫҚ АНАЛИЗ ЖАСАУ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ КЕШЕН АЛУ

Аннотация. Бұл зерттеуде *Melissa (Melissa officinalis L)* тұқымдасына жататын өсімдіктің мәдени және жабайы түрлерінің кешенді негізі жетілдірілді. Шикізат сапалылығы: ылғалдылық, жалпы күлділік, HCl-да ерімейтін күлділік, сульфатты күлділік, экстрактивті заттар анықталды. Атомдық-абсорбциялық спектроскопиялық әдіспен жалпы күлділіктің макро- және микроэлементтік құрамы талданды. Талдау компоненттік құрамның негізгі кластары табиғи заттар. Зерттелініп отырған өсімдік түрлерінен экстрагенттің табиғатын, оның шикізатпен қатынасын, экстрактілеу уақыты мен жиілігін өзгерте отырып, биологиялық белсенді кешенді алу технологиясы өңделді.

Түйін сөздер: *Melissa officinalis L*, экстрактивті заттар, ылғалдылық, жалпы күлділік, HCl да ерімейтін күлділік, сульфатты күлділік, макро- және микроэлементтік құрамы, атомдық-абсорбциялық спектроскопия, фитохимиялық анализ.

Zh. N. Komekbay, Z. B. Halmenova, A. K. Umbetova, A.G Bisenbay

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

PHYTOCHEMICAL ANALYSIS AND DEVELOPMENT OF PRODUCTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPLEX ON THE BASIS OF RAW MELISSA OFFICINALIS L

Abstract. In this study, there was developed a comprehensive study of wild and cultured plants of the genus *Melissa (Melissa officinalis L)*. It was determined the purity of the raw materials: moisture, total ash, ash insoluble in 10% HCl, sulphate ash, extractives. Macro- and microelement composition of total ash by atomic absorption spectroscopy was analyzed. The analysis of the component composition of the main classes of natural substances was conducted. There were worked out the basic technological parameters of obtaining biologically active complex of the studied plant species by varying the nature of the extractant, its ratio of raw materials, time, and frequency extraction.

Key words: *Melissa officinalis L*, extractives, moisture content, total ash, ash insoluble in HCl, sulphate ash, macro - and microelement composition, atomic absorption spectroscopy, phytochemical analysis.

Сведения об авторах:

Көмекбай Жазира Нұрланқызы - Магистрант 2 курса Казахско Национального Университета имени эль-Фараби факультета « Химии и химической технологий»: Контактный телефон: 8747-464-49-78; Электронная почта: jaziko_94_21@mail.ru;

Халменова Зауре Бейсентаевна - к.т.н доцент органической химий и технологий органических веществ химии природных соединений и полимеров. Контактный телефон: 8747-414-30-46; Электронная почта: ruzaure.halmenova@mail.ru;

Умбетова Алмагүл Кендебаевна - к.х.н доцент органической химий и технологий органических веществ химии природных соединений и полимеров. Контактный телефон:8777-805-12-76;Электронная почта: alma_0875@mail.ru

Бисенбай Айман Ганиқызы - Студент 4 курса Казахско Национального Университета имени эль-Фараби факультет «Химии и химической технологий». Контактный телефон:8778-104-02-97; Электронная почта: aimanka.b-97@mail.ru;

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 122 – 132

УДК 631.544

**Н.К. Надиров¹, В.Г. Некрасов¹, Е.В. Солодова¹,
Т. Срымов², Д.Т. Суханбердиева², М.А. Култорге²**

¹Национальная инженерная академия Республики Казахстан, г. Алматы, Казахстан;

²Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

ТЕПЛИЦЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Аннотация. Впервые был выработан принцип теплицы нового поколения для условий континентального климата Казахстана.

Установлено, что для континентального климата Казахстана традиционные теплицы в виде защищенного участка грунта со стеклянным или пленочным ограждением не обеспечивают требуемой эффективности.

Традиционные теплицы позволяют увеличить объем производства плодоовощной продукции за счет нескольких циклов выращивания (в весенних – до 2 циклов, в зимних – до 3–4 циклов). Дополнительные затраты на сооружение здания, на обогрев и досветку увеличивают затраты, что при современных рыночных ценах на овощную продукцию приводит к росту себестоимости плодоовощной продукции, а также к тому, что срок окупаемости теплицы составляет 6 лет и более.

Предлагаются принципиальные технические решения для теплицы нового поколения, которые позволяют производить плодоовощную продукцию в любых регионах страны на протяжении круглого года. Это позволит обеспечить импортозамещение в овощном секторе экономики и укрепить продовольственную безопасность. Теплица, выполненная в виде траншеи с применением местных и дешевых строительных материалов, имеющая малые потери тепловой энергии, в которой технология выращивания основана на применении полностью искусственных условий и многоярусных стеллажей обеспечит высокие технико-экономические показатели и малый срок окупаемости затрат на сооружение.

Ключевые слова: теплицы, солнце, ветер, устойчивое развитие, возобновляемые источники энергии, энергосбережение.

В мировой практике имеется большой опыт всевозможного производства овощей благодаря применению теплиц. Так, в Испании, Японии, Турции суммарные площади теплиц достигают 40000–50000 га и более, а удельное значение площади защищенного грунта имеют значения от 0,576 до 1,177 га в расчете на 1000 чел.

В Республике Казахстан был принят ряд мер по развитию тепличных технологий. Создана Ассоциация теплиц Казахстана. В Шымкенте запущен завод по производству тепличных комплектов. В Программе развития агропромышленного комплекса РК на 2010–2014 гг. поставлена задача ежегодного ввода не менее 10 га тепличных площадей. В последующей программе развития АПК РК на 2014–2020 гг. «Агробизнес-2020» необходимая площадь теплиц в период от 2014 до 2017 г. должна возрасти от 364 до 461 га и стабилизироваться на этом уровне до 2020 г., как обеспечивающая потребности рынка в ранних и зимних овощах [1].

Типовые теплицы имеют ряд недостатков. Тонкое ограждение из стекла, пленки или пластика является плохой теплоизоляцией, что в холодный период года приводит к большим потерям тепла. Поэтому в теплицах применяют системы отопления различной конструкции. Это приводит к повышенным затратам средств. Так, в условиях континентального климата на обогрев 1 га площади в зимний период затрачивается до 200 т условного топлива в год. Топливная составляющая в себестоимости продукции достигает от 40 до 80% в зависимости от региона и типа теплицы. Фактически, показатель энергозатрат работающей теплицы является самым критичным с точки зрения коммерческой целесообразности производства тепличной продукции. Именно

поэтому повышение энергосбережения зачастую является главной целью всех тепличных комплексов[2].

Среди вариантов снижения стоимости потребленной энергии для отопления и освещения современных теплиц, наиболее популярно использование альтернативных источников тепла[3-10].

Стоимость альтернативных источников энергии пока довольно велика и эти источники имеют ряд существенных недостатков – занимают большие площади, зависят от погодных условий, времени суток, сезона. Несмотря на бурное развитие в последние годы, использование ветровой и солнечной энергии остается экзотическим и дорогим экспериментом. Некоторые специалисты в области энергетики утверждают, что при всех усилиях доля альтернативной энергетики к 2020 году не поднимется существенно выше 1% от мирового энергопотребления.

Для обеспечения эффективного использования возобновляемых ресурсов и источников энергии как фактора устойчивого развития экономики Республики Казахстан, Министерством охраны окружающей среды в соответствии с Концепцией перехода Республики Казахстан к устойчивому развитию на 2007-2024 годы, одобренной Указом Президента Республики Казахстан от 14 ноября 2006 года № 216 была разработана стратегия «Эффективное использование энергии и возобновляемых ресурсов Республики Казахстан в целях устойчивого развития до 2024 года».

Для круглогодичного производства овощей требуются теплицы, обеспечивающие микроклимат, как зимой, так и исключающие перегрев летом.

В 2011-2014 гг. по линии Министерства образования и науки проводилась работа по программе «Научно-технологическое обеспечение энергетического сектора экономики Республики Казахстан (возобновляемые источник энергии, энергосбережение)». В составе этой программы выполнялась работа «Разработка и апробация технологий комбинированной возобновляемой энергетики».

В процессе работы для реального исследования комбинированной системы энергоснабжения с применением возобновляемых (солнце, ветер) и коммерческих энергоносителей (газ, электроэнергия) в качестве потребителя энергии была построена теплица площадью 75 м², оборудованная вакуумными солнечными нагревателями, фотопреобразователями, ветрогенератором, аккумуляторной батареей и блоком автоматического управления. Были получены характеристики комбинированной системы энергоснабжения [11-20].



Фото 1 – Элементы использования солнечной и ветровой энергии на опытной теплице

Один из главных выводов по работе заключается в том, что для континентального климата Казахстана традиционные теплицы в виде защищенного участка грунта со стеклянным или

пленочным ограждением не обеспечивают требуемой эффективности ввиду больших потерь тепловой энергии, больших затрат на досветку. На основании этого был выработан принцип теплицы нового поколения для условий континентального климата Казахстана. Ниже в таблице приведены принципиальные технические решения для теплицы нового поколения.

Таблица – Принципиальные признаки теплицы нового поколения

| Традиционная теплица | Теплица нового поколения |
|---|--|
| <p>Понятие термина «теплица» – теплица – сооружение защищенного грунта для выращивания рассады, овощных, плодовых и декоративных культур, а также размножения и сохранения тропических и субтропических растений, проведения биологических исследований и т. п.; помещение с покрытием из стекла или прозрачной пленки и пластика. Обогрев теплиц – солнечный, биологический (теплом биотоплива), технический (водяной, паровой, электрический). Зимние теплицы в эксплуатации круглый год, весенние – весной, летом и осенью.</p> | <p>Понятие термина «теплица нового поколения» – производственный объект агропромышленного производства для всесезонного массового производства плодоовощных и фуражных культур в условиях искусственно созданного микроклимата и применения специальных энергетических и агротехнических технологий тепличного производства.</p> |
| <p>Производственное здание теплицы выполнено в виде каркаса из легких элементов с прозрачным ограждением стен и кровли из стекла, специальных прозрачных пленок или сотового поликарбоната.</p> | <p>Производственное здание теплицы выполнено в виде строительного элемента промышленного типа, в т.ч. многопролетного и многоярусного с выполнением стен из строительных материалов (кирпич, пустотелые блоки, пенобетон, пористый бетон, специальные сэндвичи или т.п.) и кровли с низкой теплопроводностью. Для удешевления предпочтительно применение при каркасной конструкции местных строительных материалов: сырцовый кирпич, саман, гипсо-соломенные панели, блоки прессованной соломы и т.п.</p> |
| <p>Посадочная площадь. Используется естественный грунт. Особенность – в течение сезона выращивания в грунте без естественного зимнего замораживания размножается нематода – особые виды червей, повреждающие корневую систему растений. Регенерация грунта проводится путем замены почвенного слоя, что является трудоемкой операцией.</p> | <p>Посадочная площадь – Посадка производится на многоярусных стеллажах, позволяющих иметь посадочную площадь в несколько раз больше площади территории, занимаемой теплицей.</p> |
| <p>Субстрат для корневой системы растений. Почвенный слой с применением органических и минеральных удобрений.</p> | <p>Субстрат для посадки. Искусственный грунт в лотках (регенерация грунта производится заменой лотков), в гидропонном варианте применяется заменитель грунта (керамзит или т.п.), либо в аэропонном варианте субстрат для корневой системы вообще не используется.</p> |
| <p>Система обогрева. Обогрев комбинированный, за счет солнечной радиации, проникающей через прозрачное ограждение, а также (зимой) при помощи искусственных систем обогрева на газовом, жидком или твердом топливе. Особенность системы обогрева при выращивании на грунте – площадь выращивания определяется площадью территории теплицы, а прогревать требуется весь воздушный объем тепличного помещения при большой площади стеновых ограждений с низкими теплоизолирующими свойствами.</p> | <p>Система обогрева. Полностью на основе промышленных систем обогрева. Для снижения затрат используются дешевые энергоносители, как отработанный пар электростанций, избыточный попутный газ нефтедобывающих предприятий, уголь местных угледобывающих предприятий, некондиционная древесина санитарной расчистки лесов. Желательно использование возобновляемых источников энергии, термальных вод, солнца. Энергия солнечного излучения используется при помощи специальных систем, включающих вакуумные солнечные коллекторы, водяные аккумуляторы тепла сезонного и суточного назначения в составе основных циркуляционных системах обогрева.</p> |
| <p>Система вентиляции и создания требуемого газового состава воздуха. Вентиляция осуществляется при помощи открываемых фрамуг.</p> | <p>Вентиляция и усреднение состава температуры и газового состава – реализуется при помощи вентиляционной системы с принудительной циркуляцией воздуха. Обогащение воздушной среды углекислым газом при помощи специальных систем (подачи CO₂ из баллонов, сжиганием углеводородного топлива и т.п.).</p> |

| | |
|---|--|
| <p>Источники электроснабжения. Электроснабжение потребителей электроэнергии (лампы досветки, насосы системы полива и т.п.) осуществляется от централизованных источников электроснабжения – электрических сетей с оплатой по тарифу.</p> | <p>Источник электроснабжения. Электроснабжение потребителей электроэнергии осуществляется от централизованных электрических сетей, либо от автономных источников электроэнергии на газовом или твердом топливе. Возможно при экономическом обосновании получение электроэнергии от возобновляемых источников энергии (фотопреобразователей солнечной энергии, ветрогенераторов, микро-ГЭС) с применением блока химических аккумуляторных батарей. Для согласования использования разных источников энергии и реализации оптимального режима применяются электронные системы автоматического управления.</p> |
| <p>Условия освещенности. Используется солнечный свет, проникающий через прозрачное ограждение. При этом свет может воздействовать только на растения в, расположенные на одном уровне, т.е. на грунте теплицы, кроме того, прозрачное ограждение из стекла, пленки или полимера, особенно в условиях запыления ограждения пропускает не весь поток солнечного света, искажая естественный спектр солнечного света.</p> | <p>Условия освещенности. Используются источники искусственного света для каждого яруса стеллажей, применяются специальные лампы для теплиц, либо энергоэкономные люминесцентные лампы, а также особо экономные светодиодные источники света со специальным биологическим спектром. Период и интенсивность освещенности и длительность «искусственной ночи» регулируется для растений разных видов специальной автоматической системой. Перспективно нижнее досвечивание растений.</p> |
| <p>Летний режим. В условиях летнего сезона теплицы с прозрачным ограждением подвергаются, как правило, избыточному перегреву. Для предотвращения применяется зашторивание специальными светоотражающими покрытиями. При большой площади теплиц зашторивание – трудоемкая операция. При этом избыточная солнечная энергия просто рассеивается в окружающей среде.</p> | <p>Летний режим. Условия поддержания микроклимата единая для зимнего и летнего режима. Условия освещения растений при помощи искусственных источников света на многоярусных стеллажах в закрытом помещении теплицы не различаются в летнем и зимнем режиме, так как регулируются специальной системой освещения.</p> |
| <p>Полив и удобрение. Для создания требуемого влажностного режима почвы применяются дождевальные установки, удобрения в почву вводятся обычным методом при подготовке почвы к посадке и в период роста в виде межсезонной подкормки по типу технологии выращивания на открытом грунте.</p> | <p>Полив и удобрение. Используются капельный полив при применении специальных капельных систем. При гидропонике они являются составной частью технологии. При этом при поливе используются добавки в воду растворов удобрений. В аэропонной системе используется подобная система с форсунками для создания аэрозоля и орошения корневой систем.</p> |
| <p>Механизация производства. Используются средства механизации по типу технологии выращивания в открытом грунте (тракторы малой мощности, электрокары и т.п.).</p> | <p>Механизация производства. Используются средства механизации от обычных средств малой механизации (электрокары, подъемники для обслуживания верхних ярусов стеллажей) до вертикальных или горизонтальных механизированных конвейерных систем выращивания с полным циклом механизации при посадке, выращивании, сборе урожая, операциях по регенерации посадочного субстрата и т.п.</p> |

Традиционные теплицы позволяют увеличить объем производства плодовоовощной продукции за счет нескольких циклов выращивания (в весенних – до 2 циклов, в зимних – до 3–4 циклов). Дополнительные затраты на сооружение здания, на обогрев и досветку увеличивают затраты, что при современных рыночных ценах на овощную продукцию приводит к росту себестоимости плодовоовощной продукции, а также к тому, что срок окупаемости теплицы составляет 6 лет и более.

Теплицы нового поколения позволяют производить плодовоовощную продукцию в любых регионах страны на протяжении круглого года. Это обеспечивает импортозамещение в овощном секторе экономики, способствует укреплению продовольственной безопасности. Фуражное направление в тепличных технологиях позволяет развивать животноводства в пустынных регионах страны.

Изложенные принципы были апробированы на единичном модуле теплицы-стеллаже.

Теплица стеллажная представляет собой конструкцию из гнутого углового профиля с перфорацией, собранных на болтовых соединениях в единый пространственный каркас в габаритах (высота, длина, ширина) – 3000 × 3000 × 1000 мм.

На стеллаже, как единичном опытном модуле были воспроизведены необходимые технологические требования к теплице нового поколения.

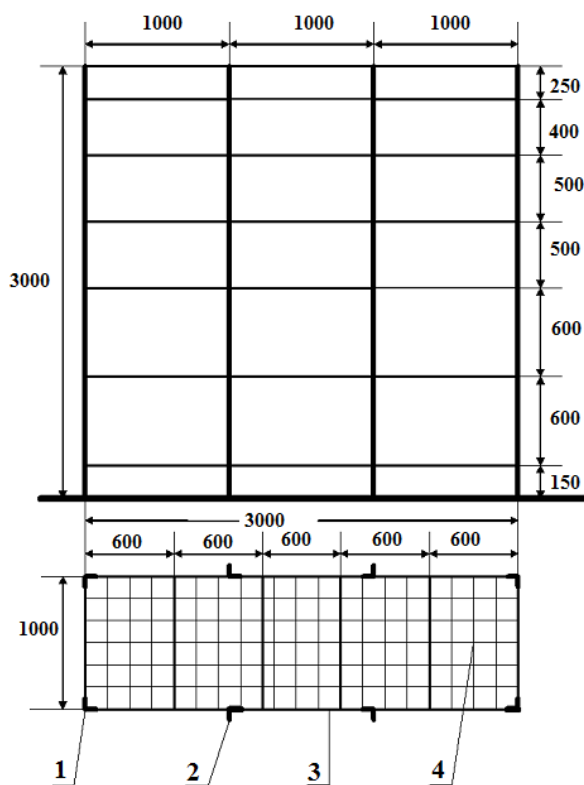


Рисунок 1 – Схема каркаса стеллажа теплицы и габаритные размеры: 1 – угловые стойки; 2 – центральные стойки; 3 – рамы полок; 4 – решетки полок

Оснащение тепличного стеллажа оборудованием показано на фото ниже.



Фото 2 – Емкость, насос подачи воды и питательного раствора, а также система капельного полива



Фото 3 – Вентилятор регулирования газовой среды (фото слева). Аппарат «холодного пара» и ионизации воздуха и (справа)



Фото 4 – Стеллаж при выращивании растений



Слева – чехол для регулирования газовой среды поднят для обслуживания, справа – чехол укрывает стеллаж, создавая в зоне стеллажа оптимальный микроклимат для растений.

Фото 5 – Стеллаж тепличный в процессе опытов по выращиванию в искусственных условиях

Опыты с тепличным стеллажом полностью подтвердили реальность технологии выращивания растительной продукции полностью в искусственных условиях.

На основании таких технических решений были разработаны несколько вариантов теплиц, как для предпринимателей, так и для крупных тепличных хозяйств, в т.ч. для гидропонного производства зеленого корма.

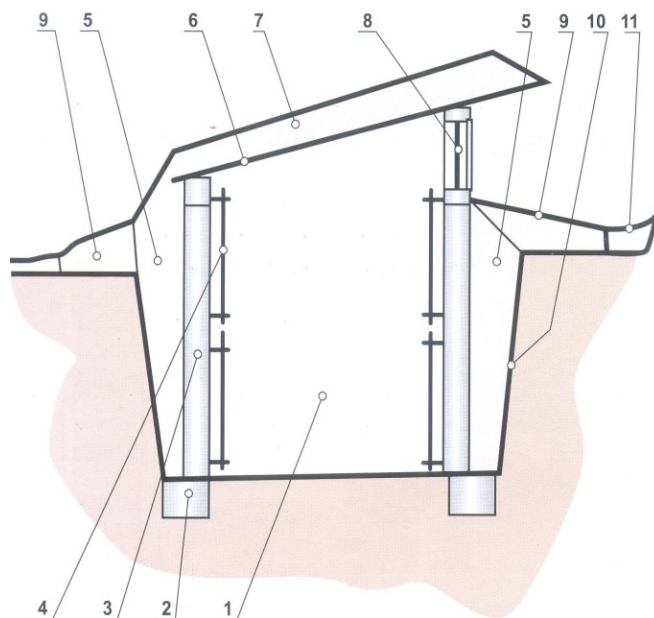


Рисунок 2 – Схема траншейной теплицы (слева): рабочее помещение; 2 – ленточный фундамент; 3 – металлические стойки; 4 – стеновое покрытие; 5 – засыпка из теплоизоляционного материала; 6 – потолочное перекрытие; 7 – теплоизоляция кровли с гидроизоляцией; 8 – окно из многослойного стеклопакета; 9 – откосы стен; 10 – гидроизоляция откосов; 11 – водоотводящий желоб

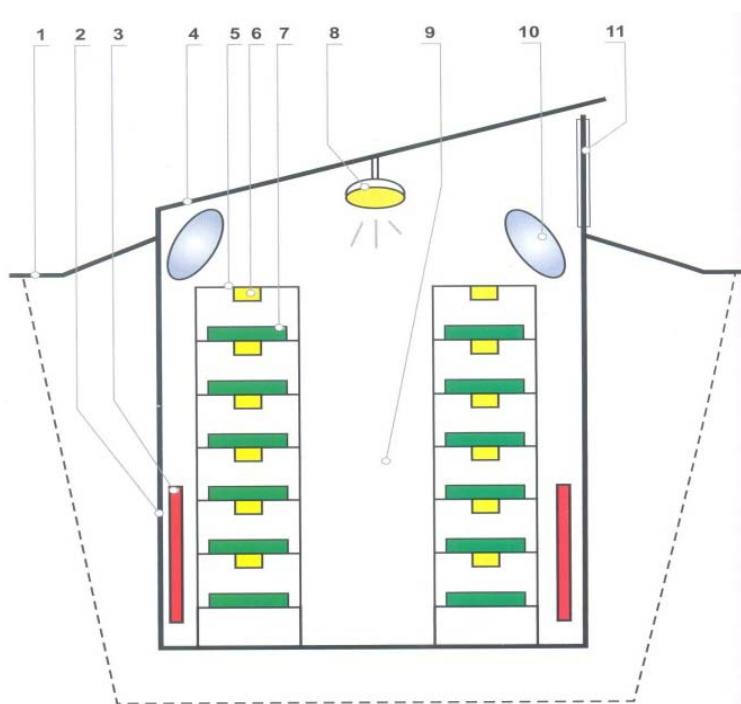


Рисунок 3 – Схема обустройства траншейной теплицы (справа): 1 – уровень грунта; 2 – стена; 3 – радиаторы системы обогрева; 4 – кровля; 5 – стеллаж тепличный многоярусный; 6 – источники искусственного освещения; 7 – лотки для выращивания; 8 – светильник дежурного освещения; 9 – технологический проход; 10 – вентиляторы; 11 – световой проем со стеклопакетом

Для массового промышленного производства овощей разработана оптимизированная конструкция траншейной теплицы. В ней за счет профиля траншеи уменьшены затраты на сооружение стен. А также увеличена площадь выращивания за счет двух рядов стеллажей при ширине 2 м каждый с возможностью двухстороннего обслуживания стеллажей

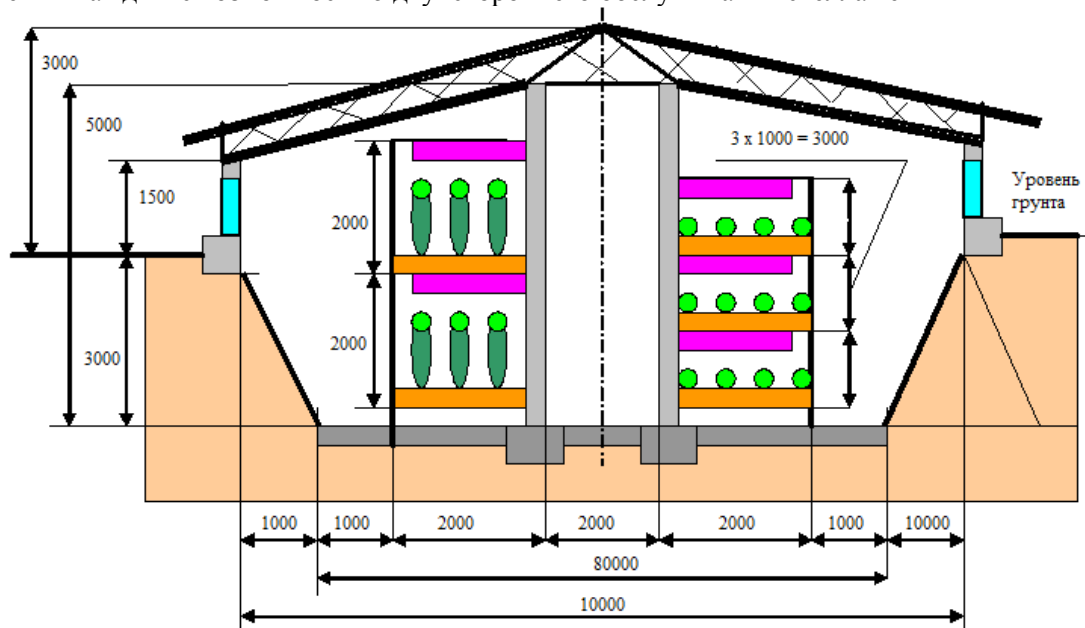


Рисунок 4 – Оптимизация строительной конструкции траншейной теплицы

Такие технологические элементы, как источник тепловой энергии в виде источника тепла с системой циркуляции теплоносителя, моторгенератора при применении автономного электроснабжения выполняются в отдельном отсеке теплицы. В энергоснабжении теплицы возможно использование как коммерческих энергоносителей (твердого, жидкого или газового топлива), так и использование возобновляемых источников энергии (солнца, ветра, микроГЭС и т.п.).

Принцип полностью теплоизолированной теплицы был проверен на промышленном эксперименте. Опыт проводился на опытной теплице, выполненной по схеме гелиотеплицы, т.е. с теплоизолированными тремя стенами и прозрачным ограждением южной стены. При этом прозрачное ограждение было выполнено из сотового поликарбоната, обладающего теплоизолированными свойствами. Чтобы создать условия полностью изолированной от внешних условий теплицы, прозрачное ограждение закрывалось как снаружи, так и изнутри, что исключало поступление в теплицу солнечных лучей, а также обеспечивало дополнительную к сотовому поликарбонату тепловую изоляцию. Освещение в промышленном эксперименте обеспечивалось от натриевых ламп.



Фото 6 – Изоляция прозрачного ограждения опытной теплицы с внешней стороны



Фото 7 – Изоляция прозрачного ограждения опытной теплицы с внутренней стороны (на фото видны лампы для искусственного освещения)

Эксперимент заключался в выращивании двух циклов огурцов, с сентября по декабрь 2014 г. и с января по апрель месяц 2015 г. Опыты полностью подтвердили правильность выбора новой конструкции теплицы.



Фото 8 – В процессе роста, развития и плодоношения велся учет параметров растений

В целом, теплица, выполненная в виде траншеи с применением в строительстве местных и дешевых строительных материалов, имеющая малые потери тепловой энергии, в которой технология выращивания основана на применении полностью искусственных условий и многоярусных стеллажей обеспечит высокие технико-экономические показатели и малый срок окупаемости затрат на сооружение.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Программа по развитию агропромышленного комплекса в Республике Казахстан на 2013-2029 гг. Астана, 2013. 37 с.
- [2] Теплицы в Казахстане. Аналитический обзор «КАЗАГРО». Астана, 2008. – 30 с.
- [3] Надиров Н.К., Некрасов В.Г., Шевченко С.А., Солодова Е.В., Суханбердиева Д.Т. Возобновляемая энергетика в тепличных технологиях. Доклады Национальной академии Республики Казахстан // – 2016. – №2. – С. 137–147.
- [4] Некрасов, В.Г., Надиров Н.К., Танирбергенова А., Юсупова М. Теплицы – новые решения в производстве продуктов питания. Аграрный сектор. Астана. – 2013. – №4. – С. 89–93.
- [5] Некрасов В.Г., Шевченко С.А. «Антитеплицы» в растениеводстве и животноводстве. Аграрный сектор, Астана, 2016, №1, с. 98-103.
- [6] Некрасов В.Г., Шевченко С.А. Теплицы для континентального климата (опыт освоения теплиц нового типа). – Германия: Lambert Academic Publishing, 2017. – 381 с.
- [7] Некрасов В.Г. Нефтедобыча и агропром в Казахстане // Нефть и газ. – 2015. – №4. – С. 83–94.

- [8] Некрасов В.Г., Шевченко С.А., Суханбердиева Д.Т. Азиатский трубопровод – не только газ, но и продукты питания // Нефть и газ. – 2016. – №2. – С. 138–152.
- [9] Некрасов В.Г., Надиров Н.К., Кенжибекова К.Н. Возобновляемые источники энергии в решении продовольственной проблемы // Вестник Национальной инженерной академии РК. – 2014. – № 2. – С. 80–83.
- [10] Солодова Е.В., Надиров Н.К. Технология биорезонансной активации посевного материала // Вестник НАН РК. – 2010. – №5. – С. 55–62
- [11] Инновационный патент № 12475 РК. Способ использования ветровой энергии, винт-генератор и ветроэлектростанция (варианты) для его осуществления / Низовкин В.М. Оpubл. 2012.
- [12] Инновационный патент № 15999 РК. Ветродвижитель / Нугербеков А.К. Оpubл. 2005.
- [13] Андреев В.М., Грилихес В.А., Румянцев В.Д. Фотоэлектрохимическое преобразование концентрированного солнечного излучения. – Л.: Наука, 1989. – С.4–5.
- [14] Инновационный патент № 28236 РК. Ветро-солнечная установка / Журинов М.Ж., Надиров Н.К., Ширинских А.В. Оpubл. 2013.
- [15] Инновационный патент 28237 РК. Ветро-солнечная установка-3 / Журинов М.Ж., Надиров Н.К., Ширинских А.В. Оpubл. 2013
- [16] Инновационный патент 27278 РК. Ветродвижитель / Башов А.Б., Ширинских А.В. Оpubл. 2012.
- [17] Инновационный патент 27279 РК. Ветро-солнечная установка / Надиров Н.К., Башов А.Б., Ширинских А.В. Оpubл. 2012.
- [18] Инновационный патент № 27684 РК. Всесезонная теплица с энергоснабжением на основе комплексного использования альтернативных и возобновляемых источников энергии / Надиров Н.К., Некрасов В.Г. Оpubл. 18.12.2013 г.
- [19] Инновационный патент № 27343 РК. Комбинированная гибридная система автономного теплоэлектроснабжения / Надиров Н.К., Зейфман В.М. Оpubл. 12.11.2012 г.
- [20] Инновационный патент № 78919 РК. Ветро-солнечная установка / Надиров Н.К., Башов А.Б., Ширинских А.В., Солодова Е.В. Оpubл. 28.12. 2012 г.

REFERENCES

- [1] Program on development of agroindustrial complex in Republic of Kazakhstan on 2013-2029 Astana, 2013. 37 p.
- [2] Hothouses are in Kazakhstan. State-of-the-art review " ofKazagro". Astana, 2008. - 30 p.
- [3] Nadirov N.K., Nekrasov V.G., Shevchenko S.A. et al. Reports NAS RK, 2016, 2. P. 137-147. (in Russ.).
- [4] Nekrasov V.G., Nadirov N.K., Tanirbergenova A, Yusupova M. Agrarian sector, 2013, 4. P. 89-93. (in Russ.).
- [5] Nekrasov V.G., Shevchenko S.A. Agrarian sector, 2016, 1. P. 98-103. (in Russ.).
- [6] Некрасов В.Г., Шевченко С.А. Hothouses for a continental climate (experience of mastering of hothouses of new type), Lambert Academic Publishing, Germany, 2017. – 381 p. (in Eng.)
- [7] Nekrasov V.G. Oil and gas, 2015, 4. P. 83–94 (in Russ.).
- [8] Nekrasov V.G., Shevchenko S.A. et al. Oil and gas, 2016, 2. P. 138–152 (in Russ.).
- [9] Nekrasov V.G., Nadirov N.K. Announcer of the National engineering academy PK, 2014, 2. P. 80–83. (in Russ.).
- [10] Solodova E.V., Nadirov N.K. News NAS RK, 2010, 5. P. 55–62 (in Russ.).
- [11] Patent KZ № 12475, 26.12.2012.
- [12] Patent KZ № 15999, 14.05.2005.
- [13] Andreev V.M., Griliches V.A., Romyancev V.D. Photochemical transformation of the concentrated solar radiation. - L.: Science, 1989. – P. 4–5 (in Russ.).
- [14] Patent KZ № 28236, 12.01.2013.
- [15] Patent KZ 28237, 15.06. 2013.
- [16] Patent KZ 27278, 10.01. 2012.
- [17] Patent KZ 27279, 9.10. 2012.
- [18] Patent KZ № 27684, 18.12.2013 г.
- [19] Patent KZ № 27343, 12.11.2012 г.
- [20] Patent KZ № 78919, 28.12. 2012 г.

УДК 631.544

**Н.К. Надиров¹, В.Г. Некрасов¹, Е.В. Солодова¹,
Т. Срымов², Д.Т. Суханбердиева², М.А. Култоре²**

¹Қазақстан Республикасының Ұлттық Инженерлік Академиясы
Қазақстан Республикасының, Алматы, Қазақстан;

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, г. Алматы, Қазақстан

ЖАҢА БУЫН ЖЫЛЫЖАЙЫ

Аннотация. Қазақстанның континентальды климат жағдайы үшін алғаш рет жаңа буынды парниктік принципті жылыжай жасалды.

Қазақстан континенталды климаты үшін шыны немесе қабыршақты қоршаумен қорғалған дәстүрлі жылыжайлар қажетті тиімділікті қамтамасыз етпейтіндігі анықталды.

Дәстүрлі жылыжайлар өсірудің бірнеше циклды (көктемде - 2 циклге, қыста - 3-4 циклге дейін) өсірусалдарынан, жеміс-көкөніс өнімдерінің көлемін арттыруға мүмкіндік береді. Жылыту және жарықтандыру үшін ғимаратты салудың қосымша шығындары, көкөніс өнімдерінің ағымдағы нарықтық бағалары жеміс-көкөніс құнының өсуіне, сондай-ақ жылыжайдың өтелу мерзімі 6 жыл немесе одан да көп уақытқа созылатын шығындарын арттырады.

Жыл бойы еліміздің кез-келген өңірлерінде жеміс-көкөніс өнімдерін шығаруға мүмкіндік беретін жаңа ұрпақты жылыжайға арналған негізгі техникалық шешімдер ұсынылады. Бұл экономиканың көкөніс секторында импорт алмастыруды қамтамасыз етеді және азық-түлік қауіпсіздігін нығайтады.

Жергілікті және арзан құрылыс материалдарын пайдаланып, шұңқыр түрінде жасалған жылыжайда өсіру технологиясы толықтай жасанды жағдайларды және жинақталған тіректерді пайдалануға негізделген жылу энергиясын аз жоғалтады, жоғары техникалық және экономикалық көрсеткіштерді және құрылыс шығындарын қысқа мерзімде өтеуді қамтамасыз етеді.

Түйін сөздер: жылыжай, күн, жел, тұрақты даму, энергия көздері, энергия үнемдеу.

UDC631.544

N.K. Nadirov¹, V.G. Nekrasov¹, Y.V. Solodova¹, T. Srymov², D.T. Suhanberdieva², M.A. Kultore²

¹National Engineering Academy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan;

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

HOTHOUSES OF NEW GENERATION

Abstract. The principle of the hothouse of the new generation was first mined-out for the terms of continental climate of Kazakhstan. It is set that for the continental climate of Kazakhstan traditional hothouses as the protected area of soil with a glass or pellicle protection do not provide the required efficiency. Traditional hothouses allow to increase a production of fruit and vegetable goods volume due to a few cycles of growing (in spring are up to 2 cycles, in winter are up to 3-4 cycles). Additional costs on the construction of building, on heating and supplementary lighting increase expenses, that at modern market prices on vegetable products results in the height of fruit and vegetable unit cost, and also to that the term of recoupment of hothouse makes 6 and more. Fundamental technical solutions are offered for the hothouse of the new generation, that allow to produce fruit and vegetable products in any region of the country during the whole year round. It will provide substituting for an import in the vegetable sector of the economy, assists strengthening of food safety. The hothouse executed as a trench with the use of local and cheap building materials having small losses of thermal energy in that technology of growing is based on full application of artificial terms and many-tier shelving will provide high technique-economic indexes and small term of recoupment of expenses on the building.

Keywords: hothouses, sun, wind, steady development, proceeded in energy sources, energy-savings.

Сведения об авторах:

Надир Каримович Надиров – академик НАН РК, доктор химических наук. Место работы: Национальная инженерная академия РК. Тел. (7272) 291 31 71;

Вадим Гергиевич Некрасов – кандидат технических наук. Место работы: Национальная инженерная академия РК. Тел. (7272) 291 31 71;

Елена Владимировна Солодова – кандидат биологических наук, член-корр. Национальной инженерной академии РК. Место работы: Национальная инженерная академия РК. Тел. (7272) 291 31 71;

Талгат Срымов – магистрант 2 курса кафедры «Юнеско по устойчивому развитию» Казахского национального университета им. Аль-Фараби;

Дениз Суханбердиева Талгатовна – магистрант 2 курса кафедры «Юнеско по устойчивому развитию» Казахского национального университета им. Аль-Фараби;

Марат Айдарханович Култоре – магистрант 2 курса кафедры «Юнеско по устойчивому развитию» Казахского национального университета им. Аль-Фараби.

МАЗМҰНЫ

| | |
|---|----|
| <i>Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.Ә., СенГупта Арун К., Байдуллаева А.Қ., Садықов Қ.А., Әбдралиева Г.Е., Қалмуратова К.М., Рыспаева С.Б.</i> Эпоксикакрилат пен комплексондар негізіндегі жаңа комплекстүзгіш ион алмастырғыштар арқылы стронций иондарын сорбциялау (ағылшын тілінде)..... | 6 |
| <i>Ауелханқызы М., Славинская Н.А., Шабанова Т.А., Мансуров З.А.</i> Алленнің тотығуын және пиролизін модельдік зерттеу (ағылшын тілінде)..... | 12 |
| <i>Еишжанов А.А., Волненко А.А., Левданский А.Э., Корганбаев Б.Н.</i> Құрамалы тұрақты - қалықтамалы саптаманың эквивалентті диаметрін есептеуге (ағылшын тілінде)..... | 20 |
| <i>Жумадуллаев Д.К., Еишжанов А.А., Волненко А.А., Левданский А.Э.</i> Беттік және араластырғыштық жылу алмастырғыштардың құбырлы шоғырындағы гидравликалық кедергіні есептеудің бірінғай тәсілдемесі (ағылшын тілінде) | 25 |
| <i>Савденбекова Б.Е., Оспанова А.К., Уваров Н.Ф.</i> Инженерлік технологияда белгілі бір мақсатты қасиетке ие перспективалық композитті материалдарды алу үшін мультижинақтау әдісін (LBL) қолдану (ағылшын тілінде)..... | 31 |
| <i>Альчинбаева О., Сарбаева Қ.</i> Адам ағзасына химиялық ағартқыш заттарының әсері (ағылшын тілінде)..... | 38 |
| <i>Үмбетова А.К., Слан Г.О., Омарова А.Т., Бурашева Г.Ш., Абидкулова К.Т.</i> Алматы өңіріндегі <i>Atraphaxis virgata</i> өсімдігінің химиялық құрамын зерттеу (ағылшын тілінде)..... | 42 |
| <i>Баешов Ә.Б., Нұрділлаева Р.Н., Ташкенбаева Н.Ж., Өзлер М.Ә.</i> Айнымалы токпен поляризацияланған тот баспайтын болаттың еруі (ағылшын тілінде)..... | 46 |
| <i>Көмекбай Ж.Н., Халменова З.Б., Үмбетова А.К., Бисенбай А.Ф.</i> <i>Melissa officinalis L</i> өсімдігі негізінде фитохимиялық анализ жасау және биологиялық белсенді кешен алу (ағылшын тілінде)..... | 53 |
| <i>Мамырбекова А., Баешов А.Б., Касымова М.К., Мамырбекова А.</i> Микроорганизмдердің өсуіне газ тасымалдау қызметі бар перфтордекалиннің әсері (ағылшын тілінде)..... | 59 |
| <i>Еспанова И.Д., Жусупова Л.А., Тапалова А.С., Аппазов Н.О.</i> Гексен-1 мен бутан қышқылының косылу реакциясын микротолқындық белсендіру (ағылшын тілінде)..... | 63 |
| <i>Надиоров Н.К., Некрасов В.Г., Солодова Е.В., Срымов Т., Суханбердиева Д.Т., Құлторе М.А.</i> Жаңа буын жылыжайы (ағылшын тілінде)..... | 70 |

* * *

| | |
|--|-----|
| <i>Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.Ә., СенГупта Арун К., Байдуллаева А.Қ., Садықов Қ.А., Әбдралиева Г.Е., Қалмуратова К.М., Рыспаева С.Б.</i> Эпоксикакрилат пен комплексондар негізіндегі жаңа комплекстүзгіш ион алмастырғыштар арқылы стронций иондарын сорбциялау (орыс тілінде)..... | 81 |
| <i>Еишжанов А.А., Волненко А.А., Левданский А.Э., Корганбаев Б.Н.</i> Құрамалы тұрақты - қалықтамалы саптаманың эквивалентті диаметрін есептеуге (орыс тілінде)..... | 87 |
| <i>Жумадуллаев Д.К., Еишжанов А.А., Волненко А.А., Левданский А.Э.</i> Беттік және араластырғыштық жылу алмастырғыштардың құбырлы шоғырындағы гидравликалық кедергіні есептеудің бірінғай тәсілдемесі (орыс тілінде)..... | 93 |
| <i>Савденбекова Б.Е., Оспанова А.К., Уваров Н.Ф.</i> Инженерлік технологияда белгілі бір мақсатты қасиетке ие перспективалық композитті материалдарды алу үшін мультижинақтау әдісін (LBL) қолдану (орыс тілінде)..... | 100 |
| <i>Үмбетова А.К., Слан Г.О., Омарова А.Т., Бурашева Г.Ш., Абидкулова К.Т.</i> Алматы өңіріндегі <i>Atraphaxis virgata</i> өсімдігінің химиялық құрамын зерттеу (қазақ тілінде)..... | 109 |
| <i>Көмекбай Ж.Н., Халменова З.Б., Үмбетова А.К., Бисенбай А.Ф.</i> <i>Melissa officinalis L</i> өсімдігі негізінде фитохимиялық анализ жасау және биологиялық белсенді кешен алу (орыс тілінде)..... | 114 |
| <i>Надиоров Н.К., Некрасов В.Г., Солодова Е.В., Срымов Т., Суханбердиева Д.Т., Құлторе М.А.</i> Жаңа буын жылыжайы (орыс тілінде)..... | 122 |

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| <i>Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., СенГупта Арун К., Байдуллаева А.К., Садыков К.А., Абдралиева Г.Е., Калмуратова К.М., Рыспаева С.Б.</i> Сорбция ионов стронция новыми комплексообразующими ионитами на основе эпоксиакрилатов и Комплексонов (на английском языке)..... | 6 |
| <i>Ауелханкызы М., Славинская Н.А., Шабанова Т.А., Мансуров З.А.</i> Моделирование окисления и пиролиза аллена (на английском языке)..... | 12 |
| <i>Еишжанов А.А., Волненко А.А., Левданский А.Э., Корганбаев Б.Н.</i> К расчету эквивалентного диаметра комбинированной регулярно–взвешенной насадки (на английском языке)..... | 20 |
| <i>Жумадуллаев Д.К., Еишжанов А.А., Волненко А.А., Левданский А.Э.</i> Единый подход к расчету гидравлического сопротивления трубчатого пучка смесительного и поверхностного теплообменников (на английском языке) | 25 |
| <i>Савденбекова Б.Е., Оспанова А.К., Уваров Н.Ф.</i> Применение метода мультислойной сборки (LBL) в инженерных технологиях для получения перспективных композитных материалов с целенаправленными свойствами (на английском языке)..... | 31 |
| <i>Альчинбаева О., Сарбаева К.</i> Негативное влияние химических отбеливателей на организм человека (на английском языке)..... | 38 |
| <i>Умбетова А.К., Слан Г.О., Омарова А.Т., Бурашева Г.Ш., Абидкулова К.Т.</i> Исследование химического состава <i>Atraphaxis virgata</i> алматинского региона (на английском языке)..... | 42 |
| <i>Башов А.Б., Нурдиллаева Р.Н., Ташкенбаева Н.Ж., Озлер М.А.</i> Растворение нержавеющей стали при поляризации переменным током (на английском языке)..... | 46 |
| <i>Комекбай Ж.Н., Халменова З.Б., Умбетова А.К., Бисенбай А.Г.</i> Фитохимический анализ и разработка получения биологически активного комплекса на основе сырья <i>melissa officinalis L</i> (на английском языке)..... | 53 |
| <i>Мамырбекова А., Башов А.Б., Касымова М.К., Мамырбекова А.</i> Влияние перфтордекалина с газотранспортной функцией на рост микроорганизмов (на английском языке)..... | 59 |
| <i>Еспанова И.Д., Жусупова Л.А., Тапалова А.С., Аппазов Н.О.</i> Микроволновая активация реакции присоединения гексен-1 и бутановой кислоты (на английском языке)..... | 63 |
| <i>Надиров Н.К., Некрасов В.Г., Солодова Е.В., Срымов Т., Суханбердиева Д.Т., Култоре М.А.</i> Теплицы нового поколения (на английском языке)..... | 70 |

* * *

| | |
|--|-----|
| <i>Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., СенГупта Арун К., Байдуллаева А.К., Садыков К.А., Абдралиева Г.Е., Калмуратова К.М., Рыспаева С.Б.</i> Сорбция ионов стронция новыми комплексообразующими ионитами на основе эпоксиакрилатов и комплексонов (на русском языке) | 81 |
| <i>Еишжанов А.А., Волненко А.А., Левданский А.Э., Корганбаев Б.Н.</i> К расчету эквивалентного диаметра комбинированной регулярно–взвешенной насадки (на русском языке)..... | 87 |
| <i>Жумадуллаев Д.К., Еишжанов А.А., Волненко А.А., Левданский А.Э.</i> Единый подход к расчету гидравлического сопротивления трубчатого пучка смесительного и поверхностного теплообменников (на русском языке)..... | 93 |
| <i>Савденбекова Б.Е., Оспанова А.К., Уваров Н.Ф.</i> Применение метода мультислойной сборки (LBL) в инженерных технологиях для получения перспективных композитных материалов с целенаправленными свойствами (на русском языке)..... | 100 |
| <i>Умбетова А.К., Слан Г.О., Омарова А.Т., Бурашева Г.Ш., Абидкулова К.Т.</i> Исследование химического состава <i>Atraphaxis virgata</i> алматинского региона (на казахском языке)..... | 109 |
| <i>Комекбай Ж.Н., Халменова З.Б., Умбетова А.К., Бисенбай А.Г.</i> Фитохимический анализ и разработка получения биологически активного комплекса на основе сырья <i>Melissa officinalis L</i> . (на русском языке)..... | 114 |
| <i>Надиров Н.К., Некрасов В.Г., Солодова Е.В., Срымов Т., Суханбердиева Д.Т., Култоре М.А.</i> Теплицы нового поколения (на русском языке)..... | 122 |

CONTENTS

| | |
|---|----|
| <i>Ergozhin E.E., Bektenov N.A., SenGupta Arup K., Baidullaeva A.K., Sadykov K.A., Abdralieva G. E., Kalmuratova K.M., Ryspaeva S.B.</i> Sorption of ions strontium with new complex - forming ionites on the basis of epoxyacrylates and Complexones (in English)..... | 6 |
| <i>Auyelkhankyzy M., Slavinskaya N., Shabanova T.A., Mansurov Z.</i> A modeling study of allene oxidation and pyrolysis (in English)..... | 12 |
| <i>Yeshzhanov A.A., Volnenko A.A., Levdanskiy A.E., Korganbayev B.N.</i> To calculating the equivalent diameter of a combined regular-suspended packing (in English)..... | 20 |
| <i>Zhumadullaev D.K., Yeshzhanov A.A., Volnenko A.A., Levdanskiy A.E.</i> Common approach to the calculation of hydraulic resistance of a tube bank of contact and surface heat exchangers (in English)..... | 25 |
| <i>Savdenbekova B.E., Ospanova A.K., Uvarov N.F.</i> Application of the multilayer assembly (LBL) method in engineering technologies for obtaining perspective composite materials with purpose properties (in English)..... | 31 |
| <i>Alchinbayeva O., Sarbayeva K.</i> Negative effect of chemical bleachers on the human organism (in English)..... | 38 |
| <i>Umbetova A.K., Slan G.O., Omarova A.T., Burasheva G.Sh., Abidkulova K. T.</i> The study of chemical composition of <i>Atraphaxis virgata</i> from the almaty region (in English) | 42 |
| <i>Bayeshov A.B., Nurdillayeva R.N., Tashkenbayeva N.Zh., Ozler M.A.</i> Dissolution of stainless steel under alternating current polarization (in English) | 46 |
| <i>Komekbay Zh. N., Halmenova Z. B., Umbetova A. K., Bisenbay A.G.</i> Phytochemical analysis and development of production of biologically active complex on the basis of raw <i>Melissa officinalis</i> L (in English)..... | 53 |
| <i>Mamyrbekova A., Bayeshov A.B., Kasymova M.K., Mamyrbekova A.</i> Influence of perfluorodecalin with gas transport function on growth of microorganisms (in English)..... | 59 |
| <i>Yespanova I.D., Zhusupova L.A., Tapalova A.S., Appazov N.O.</i> Microwave activation of addition of 1-hexene and butanoic acid reaction (in English) | 63 |
| <i>Nadirov N.K., Nekrasov V.G., Solodova Y.V., Srymov T., Suhanberdieva D.T., Kultore M.A.</i> Hothouses of new generation (in English)..... | 70 |

* * *

| | |
|--|-----|
| <i>Ergozhin E.E., Bektenov N.A., SenGupta Arup K., Baidullaeva A.K., Sadykov K.A., Abdralieva G. E., Kalmuratova K.M., Ryspaeva S.B.</i> Sorption of ions strontium with new complex - forming ionites on the basis of epoxyacrylates and complexones (in Russian) | 81 |
| <i>Yeshzhanov A.A., Volnenko A.A., Levdanskiy A.E., Korganbayev B.N.</i> To calculating the equivalent diameter of a combined regular-suspended packing (in Russian)..... | 87 |
| <i>Zhumadullaev D.K., Yeshzhanov A.A., Volnenko A.A., Levdanskiy A.E.</i> Common approach to the calculation of hydraulic resistance of a hollow beam of contact and surface heat exchangers (in Russian)..... | 93 |
| <i>Savdenbekova B.E., Ospanova A.K., Uvarov N.F.</i> Application of the multilayer assembly (LBL) method in engineering technologies for obtaining perspective composite materials with purpose properties (in Russian)..... | 100 |
| <i>Umbetova A.K., G.O. Slan, Omarova A.T., Burasheva G.Sh., Abidkulova K. T.</i> The study of chemical composition of <i>Atraphaxis virgata</i> from the almaty region (in Kazakh)..... | 109 |
| <i>Komekbay Zh. N., Halmenova Z. B., Umbetova A. K., Bisenbay A.G.</i> Phytochemical analysis and development of production of biologically active complex on the basis of raw <i>Melissa officinalis</i> L. (in Russian)..... | 114 |
| <i>Nadirov N.K., Nekrasov V.G., Solodova Y.V., Srymov T., Suhanberdieva D.T., Kultore M.A.</i> Hothouses of new generation (in Russian)..... | 122 |

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации
в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

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

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев, Аленов Д.С.*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 13.02.2018.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
7,8 п.л. Тираж 300. Заказ 1.