

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

2 (410)

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2015 ж.
МАРТ – АПРЕЛЬ 2015 г.
MARCH – APRIL 2015**

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

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

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

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

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

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

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

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

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

Редакционный совет:

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

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

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

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

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

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

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

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

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

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

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

Editorial staff:

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

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

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

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

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

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

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

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 5 – 17

**BIOLOGICAL PROPERTIES
OF 3,7-DIAZABICYCLO[3.3.1]NONANE DERIVATIVES****K. D. Praliev, T. K. Iskakova, A. Ye. Malmakova**

ISC «Institute of Chemical Sciences named after A. B. Bekturov», Almaty, Kazakhstan.

E-mail: praliyev@mail.ru; tynyshtyk53@mail.ru; malmakova@mail.ru

Key words: azaheterocycles, piperidine derivatives, 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one, biological properties.

Abstract. The main achievement of the chemistry of six-membered saturated azaheterocycles consists in high biological activity of a broad spectrum of activity and almost useful properties. The combination of a piperidine cycle with the radicals of different chemical nature considerably defines the properties of the molecules, therefore the search for biologically active substances in a number of the piperidinepolyfunctional derivatives is intensively carried out. The main criteria for the selection of key synthons are: the availability of the technology, including the simplicity of synthesis and low cost of initial reactants, and, most importantly, the presence in the molecule of the reactive centers. Bicyclic analogues of piperidine are of a great interest due to wide range of their pharmacological action. The analysis of the patent and scientific literature has shown that a wide range of biological activity of bicyclic piperidine derivatives is the main cause of increased attention to this class of compounds.

УДК 547.834.3+541.69

**3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ
БИОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ****Қ. Ж. Пірәлиев, Т. Қ. Ысқақова, А. Е. Малмакова**

«А. Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдар институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: азгетероциклдер, пиперидинтуындылары, 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он, биологиялық қасиеттер.

Аннотация. Пиперидин қосылыстары химиясы – перспективті және қарқынды дамыған заманауи гетероциклдер химиясының бір бөлімі. Гетероциклдер химиясында алты мүшелі қаныққан азгетероциклдер химиясының артықшылығы кең спектрлі жоғары биологиялық әсерінің болуында. Олардың практикалық қолданбалы қасиеттері өте ауқымды. Пиперидон сақинасына әртүрлі химиялық табиғатты радикалдар енгізу молекула қасиеттеріне күшті әсер етеді. Қазіргі кезде пиперидиннің полифункционалдық туындылары ішінен биологиялық белсенділігі бар қосылыстар іздестіру қарқынды жүргізілуде. Қажетті синтондарды таңдаудың басты белгісіне олардың технологиялық қолжетімділігі жатады. Оларды синтездеу қарапайым жолмен жүзеге асырылады. Реакцияда қолданылатын бастапқы материалдар бағасы арзан. Бастысы, осы қосылыстар молекуласында реакцияласуды арттыратын белсенді орталықтар бар. Пиперидиннің бициклді аналогтары фармакологиялық әсерлерінің кең ауқымдылығына байланысты үлкен қызығушылық туғызады. Биспидиндер класының гетероциклді орынбасушылы қосылыстарының табиғи және синтетикалық өкілдері жоғары әсерлі физиологиялық белсенділікке ие. Олардың арасынан спазмолитикалық, анестезирлеуші, антиаритмиялық және тағы басқа биологиялық қасиеттері бар қосылыстар табылған. Олар болашақта медициналық практикада препараттар ретінде қолданылу мүмкіндігі өте жоғары. Төменде патенттік және ғылыми әдебиеттерге шолу жүргізілген. Сараптама бициклді пиперидин туындыларының биологиялық белсенділігі осы класс қосылыстарына қызығушылық артуына басты себебі болатындығын көрсетеді.

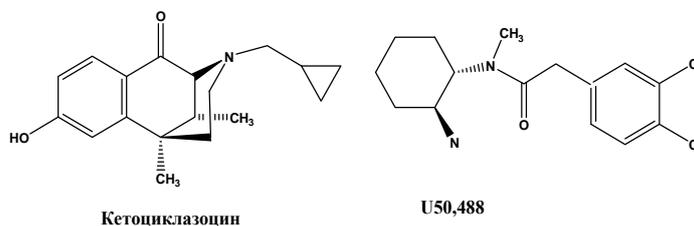
Опиаттар – көп зерттелген табиғи қосылыстар класы. Белгілі опиат морфин анальгезиялық әсері бойынша үлкен тарихқа ие [1].

Опиоидты анальгетиктер – ауыр клиникалық ауырсынуларды жазатын маңызды агенттер, бірақ олардың көптеген жанама әсерлері қолданылу аумағын шектейді. Әсері күшті препараттарды дайындау, созылмалы ауруды емдеуде фармацевтикалық зерттеулер бағытының негізі болып қалуда. Морфин сияқты опиоидты (наркотикалық) анальгетиктердің маңыздылығы жоғары болса да, дәрілердің клиникалық параметрлерінде қатерлі салдар әсерлері жиі кездеседі [2]. Тыныс алуды төмендету, толеранттық, іш жүрмеу, тәуелділік пен жүрек айну сияқты морфин препаратына тән қолайсыз әсерлер заңды тіркелмеген опиоидтардағы (диацетилморфин немесе героин) [3] негізгі кездейсоқ оқиғалар болып табылады, бірақ мұндай жағдайлар терапевтикалық опиаттармен клиникалық жағдайларда қатаң бақыланады.

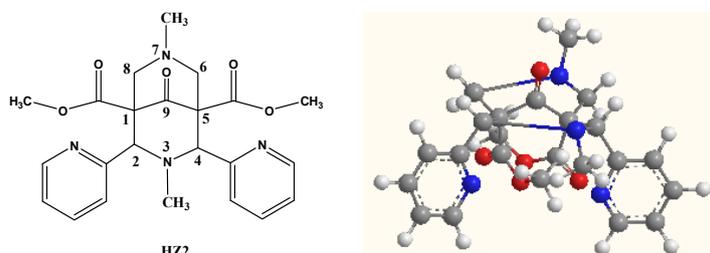
Күшті препараттардың осындай жанама әсерлері мен ісік ауруы немесе ота жасау әсерінен туындайтын күшті ауырсынуды жазатын қосылыстарға деген сұраныстың қарқынды артуы әсерлілігі жоғары жаңа дәрілік препараттар жасауға түрткі болады.

Ауыруды жансыздандыру мәселесінде үш типті мю-, дельта- және каппа-опиоидты рецепторларға [сәйкесінше MOR (μ), DOR (δ) мен KOR (κ)] ұқсас қасиетті, таңдамалылығы жоғары жаңа қосылыстар синтездеу маңызды [4]. Алғашқы ашылған кезінен-ақ KOR-агонистері тәуелділік, төзімділіктің төмендеуі мен тыныс алудың кедергілері сияқты жағымсыз қасиеттерден ада екендігі анықталған, сондықтан осы қосылыстар үлкен көлемде күшті анальгетиктер түрінде қолданылады.

Кетоциклазоцин ең алғашқы пептид емес KOR антагонист бензоморфаннан тарайтын қосылыс, оған к-опиоид деген ат берілген. Ол KOR ретінде аз ғана артықшылықтары бар [5, р. 531]. Өткен ғасырдың 70-жылдарының бас кезінде акрилацеамид туындыларының KOR-ға жоғары аффиндігі олардың жоғары селективтілігін көрсетті, яғни олар басқа опиоид рецепторларының түрлеріне ұқсамайды. Мысалы, алғашқы акрилацетамидтердің бірі U-50,488-да тыныс алуды төмендету, іш жүрмеу мен толеранттық сияқты жанама әсерлер жоқ [6].



Алайда отадан кейінгі клиникалық зерттеулер кезінде осы қатардың алғашқы қосылыстары спирадолин мен енадолин дисфория мөлшері шектеулігі үшін тоқтатылған [7]. Қазіргі кезде орталық жүйке жүйесімен байланысты жанама әсерлерді болдырмау үшін ревматоидты артритті емдеу үшін қолданылатын асимадолин сияқты перифериялық әсерлі KOR агонистерді асқынған гипералгезияда қолдану қызығушылық туғызады. 2,4-Ди-2-пиридин орынбасқан 3,7-диметил-3,7-диаза-9-оксо-бицикло[3.3.1]нонан-1,5-дикарбоксилат HZ2KOR-ға өте ұқсас, жоғары әсер ету белсенділігі морфинмен салыстыра отырып, ревматоидты артритті емдеуде тестіленді [8, 9].



Белсенді конформация

Қарқынды фармакологиялық және токсикологиялық зерттеулер HZ2 қосылысының [5, р. 531] әсер ету уақытының ұзақ, биологиялық қолжетімділігі өте жоғары, тыныс алу күйзелісі мен тәуелділігі жоқ, іш жүрмеу потенциалы морфиннен 4 есе аз екендігі анықталды. Бірақ тоқтаусыз

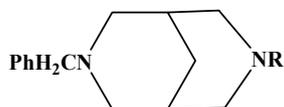
құсулар HZ2 клиникалық зерттеулерге жіберуге тоқтатты. Бұл жаңалық қосымша әсерлері төмен, әсіресе, құсу сияқты әсерсі жоғары белсенділікке ие анальгетиктер табу үшін фармакофор іздеу мен құрылым-белсенділік қатынасын зерттеуге әкелді. Бицикло[3.3.1]нонандардың белсенді конформациясын анықтау үшін белгілі KOR-агонитеріне жататын кетоциклозацин, арилацетамид қосылыстары мен кейбір аналогтары конформациялық жағдайлары, молекулалық электростатикалық потенциалы, молекулалық гидрофобты потенциалы мен сутектік байланыс потенциалы бойынша HZ2-мен салыстырылды. Құрылым-байланыс қатынасынан алынған протондалған HZ2-нің кресло-ванна конформациясы C₉ карбонил тобы мен N7 H тобының (протондалған) параллель бағытта аз дегенде бір ароматты сақинамен фармакофорлық жағдайда байланысуымен түсіндіріледі.

Жүйелік түрлендіру құрылым-белсенділіктің өзара байланысын зерттеу үшін 2,4-ди-арил орынбасқан бицикло[3.3.1]нонан-9-он 1,5-дикарбоксилат қаңқасы екі сатылы Манних реакциясы бойынша 1 моль біріншілік амин, 2 моль арил альдегид пен 1 моль диметил оксоглутарат интермедиат пиперидон алу үшін қолданылды. 1 моль пиперидонның 2 моль формальдегид пен 1 моль біріншілік аминдермен метанолды ортада конденсациялануынан сәйкес диазабициклононандар синтезделді. Бициклдік жүйенің мықтылығына қарамастан, стереохимиясы зерттелді, себебі фармакологиялық элементтердің кеңістіктік орналасуы KOR-ға ұқсас болғандықтан қызығушылық туғызды. Boat-chair, chair-chair және chair-boat конформацияларының цис-транс пен арил сақинасына байланысты айлану изомерлері байқалды [10, 11]. Осы жерде барлық изомерлер жоғарыда айтылған фармакофорлық үлгінің көрінісі бола алмайды. Кресло-ванна цис-орналасқан диазабициклононандар KOR-ға ұқсастық көрсетпегенін атап айту керек. 2 мен 4 жағдайдағы пиридин сақинасы п-метокси-, м-гидрокси- мен м-фтор орынбасқан фенил сақинасымен өзгерткенде k-рецепторына ұқсастық жойылмаған [12], N3 азот атомын тек сутегімен немесе метил тобымен ауыстырғанда ғана аффиндік сақталды. Осы жағдайдағы орынбасушының көлемін үлкейткенде, аффиндік мүлде жойылған, бақылау N7 орынбасушыны ұлғайту арқылы да жүргізілді. Бірақ 7-жағдайды екі еселік қатынаспен метилдегенде негізінде перифериялық KOR-мен байланысатын белсенді қосылыс түзілді, оған тереңірек фармакологиялық зерттеулер жүргізілуде.

Spartium scorarium мен Leguminosae genista бөліп алынған өсімдік алколоидтары спартеин жүрек аритмиясы бар үлгілерге аритмияға қарсы әсерлер көрсетеді [13].

Хинидиннің жүрек соғысын қалыпты ұстап тұратын әсерлі дәрілік зат ретінде ашылған кезден бастап, құрылымдық ұқсас қосылыстар жүрек аритмиясын басқарудың клиникалық жағдайларында кеңінен қолданылады.

Антиаритмиялық қосылыстардың ең маңызды «амидтік түр» құрылымдық категориясына прокаинамид, лидокаин, дизопирамид пен көптеген эксперименталды қосылыстар жатады. Бұл категория агенттері қасиеттері амид пен амид сияқты функционалды топтары бар болуымен сипатталады. N,N-Диорынбасқан бензил сақинасы бар биспидиндердің антиаритмиялық белсенділігі жоғары. Бірақ қосылыстар жақсы қасиеттер көрсетсе де, жоғары уыттылығы байқалды. LD/ED қатынасы 2,0-ден төмен болды. Уыттылық әсерін төмендету үшін бензил тобы бензоил тобымен алмастырылды. **1.1 а,б** орынбасушыларындағы алмастыру эффектісінің қаншалықты бензамидтің ароматты сақинасына әсері зерттелді.

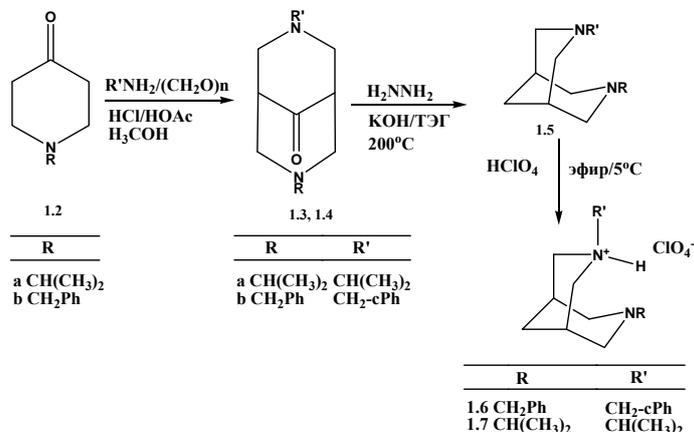


1.1 а, R = CH₃
б, R = n-C₄H₉

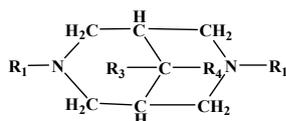
Зерттеу [14] «амидтік түр» аналогы нәтижесінде антиаритмиялық белсенділігі сақталып, уыттылығы алдыңғы қосылыспен салыстырғанда 2 еседен артық төменейтінін көрсетті.

Қазіргі кезде кең таралған антиаритмиялық заттардың әсер ету механизмі (мембраналық кардиомиоциттердегі ионды каналдар бөлігін оқшаулау) бойынша классификациясын 30 жылдан астам уақыт бұрын E. Vaughan Williams жасап, B. Singh пен D. Harrison толықтырды. Осы агенттер белсенділігі I-IV класқа жіктелді. Лидокаин I класс антиаритмигіне жатады, сондықтан ол аритмия

емдеуде қолданылатын агент ретінде тандалды. 3,7-Дигетеробисцикло[3.3.7]нонан-9-он Манних реакциясы бойынша синтезделді. Реакция жүргізу барысында екінші эквивалент параформальдегидті қосқанда өнімнің шығымы 70% құрады. **1.3 а** мен **1.4 б** кетондарынан Кижнер-Вольф реакциясы жағдайында **1.5 а** мен **1.5 б** аминдері синтезделді:

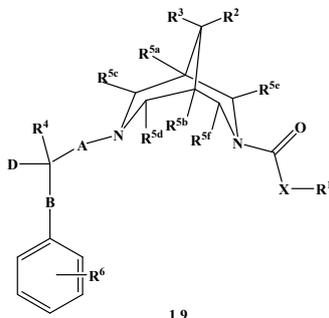


Бұл реакцияның шығымдылығы жоғары болды. Алынған биспидиндер қатысында алынған қосылыстар стандарт ретінде лидокаинмен салыстырылып, олардың арасынан антиаритмиялық белсенділігі жоғары заттар табылды [15]. Аритмияны болдырмау мен емдеу кезінде әсіресе алдыңғы жүрек бөлігі мен жүрек қарыншасы аритмиясы кезінде қолдану жақсы нәтижелерге әкелді [16].



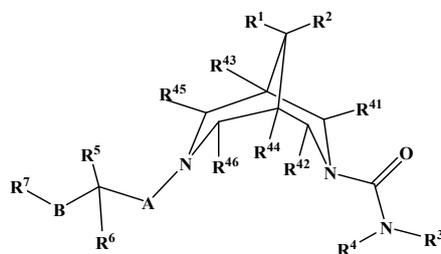
- 1.8a R₁ = n-C₄H₉, R₂ = n-C₄H₉, R₃ = CH₃, R₄ = CH₃;
 1.8б R₁ = n-C₆H₁₃, R₂ = n-C₄H₉, R₃, R₄ = -(CH₂)₄;
 1.8в R₁ = -CH₂-[triangle], R₂ = -CH₂-[triangle], R₃, R₄ = -(CH₂)₄;
 1.8г R₁ = n-C₆H₁₃, R₂ = CH₃, R₃ = C₂H₅, R₄ = C₂H₅;
 1.8д R₁ = n-C₄H₉, R₂ = -CH₂-[hexagon], R₃ = CH₃, R₄ = CH₃;
 1.8е R₁ = n-C₄H₉, R₂ = CH₂-CH₂, R₃ = CH₃, R₄ = CH₃.
 H₂C=HC

Антиаритмиялық қасиетке ие қосылыстар ретінде медицинада қолданылуы мүмкін. Мұндай қосылыстар миокардтың оттегі тұтынуына әсер етіп, антиаритмиялық әсер көрсетті. Фармакологиялық әсері 0,1-10 мг/кг құрады [17].



Жүрек аритмиясы жүрек импульсінің қалыпты жағдайдан жылдамдығы, жиілігі, қайталануын бұзып, стимуляция аномальдігінің реттілігін туғызады. Клиникалық көзқарас бойынша аритмияны туындау орнына, қысқару жиілігіне байланысты жіктеуге болады.

Өткізу жылдамдығын төмендету жолымен әсер ететін (I класс аритмияға қарсы дәрі-дәрмектер) жүрек аритмиясын емдейтін «дәстүрлі» аритмияға қарсы дәрі-дәрмектердің кейбір клиникалық зерттеулердің оңды емес нәтижелері QT-аралығын ұзартып, жүрек реполяризациясын таңдамалы азайтатын қосылыстар дәрі-дәрмектерін жасауға бағыттады. III класс аритмияға қарсы дәрілер жүрек өткізгіштігіне әсер етпей, әсердің транс-мембранды потенциалы (сыртқа бағытталған K^+ тоқтарын блоктау немесе иондар тоқтарының ішкі бағытының жоғарылауы арқылы туындайды) мен рефракторлы периодтың ұзақтығын ұзартатын дәрі-дәрмектер ретінде анықталады.

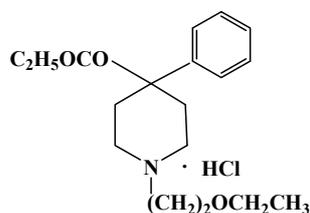


1.10

Реполяризацияны баяулату жолымен әсер ететін (III класс немесе басқа) қазірге дейін белгілі дәрілердің басты кемшілігі *torsades de pointes* («пируэт» жүрек қарыншасы тахиаритмиясы) сияқты кейде өлімге соқтыратын проаритмияның ерекше түрін көрсетеді. Эфективті антиаритмиялық дәрілерді қабылдау кезіндегі сақтық шараларын қамтамасыз ету басты талап етілетін мәселені шешу осы жағдайды (сонымен бірге фенотиазиндер, трициклді антидепрессанттар, антигистаминдермен антибиотиктер сияқты жүректікі емес дәрілерді еккен кезде де байқалды) қауіпсіздік бойынша минимумға дейін жеткізу болып табылады. Ойламаған жерден өнертапқыш авторлардың биспидин негізіндегі жаңа қосылыстар тобы электрофизиологиялық белсенділік көрсетті. Бұл қасиет оларды жүрек аритмиясы кезінде тиімді екендігін айғақтай түседі [18].

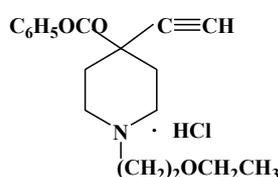
Көптеген жылдар «А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ синтетикалық және табиғи дәрілік заттар химиясы зертханасында синтетикалық препараттар мен табиғи биологиялық белсенді органикалық заттардың фармакофорлы фрагменті азагетероциклдерді синтездеуге ерекше көңіл бөлініп келеді. Синтезделген азагетероциклдер арасынан биологиялық белсенділікке ие, практикалық қызығушылық туғызатын заттар көптеп анықталды.

Зерттеулер барысында пиперидин сақинасындағы азот атомында этоксиэтил орынбасушы радикалға ие просидол (1-(2-этоксиэтил)-4-фенил-4-пропионил оксипиперидин гидрохлориді) (1.11) [19-22], казкаин (1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилоксипиперидин гидрохлориді) (1.12) анальгетикалық, анестетикалық және антиаритмикалық белсенділіктері бар қосылыстар синтезделді [23, 24].



Просидол

1.11



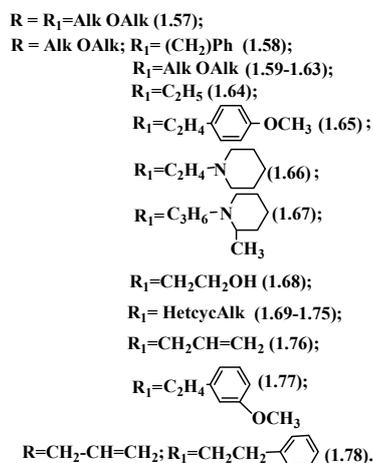
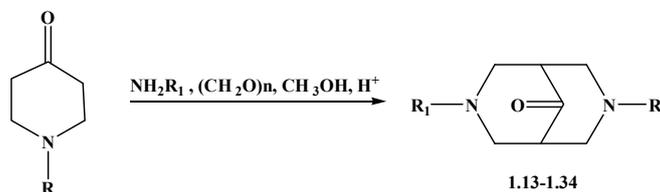
Казкаин

1.12

Осы препараттардың күшті фармакологиялық қасиеттері олардың жаңа туындыларына деген қызығушылықты арттыра түсті.

Қазіргі кезде синтетикалық нәзік органикалық химияның дамуы азагетероциклдерді синтездеудің жаңа бағытын жасауға, белгілі жолмен қажетті азагетероциклдерге айналдырылатын қосылыстардың кең көлемді алынуына мүмкіндік береді. Сол себепті қол жетімді 1-(N-алкоксиалкил)пиперидин-4-ондар әр түрлі 3-алкоксиалкил-7-гетероциклалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ондар алуда сәтті пайдаланылды.

Амин бар азот атомына түрлі тізбек ұзындықты алкоксиалкилді орынбасушыларды қосу арқылы пиперидин сақинасын күрделендіру зерттеушілердің болжамы бойынша, жансыздандырғыш әсерді сақтап қалады, немесе арттыра түседі. 1-(N-алкоксиалкил)пиперидин-4-онды сірке-метанолды ортада жағдайында формальдегид пен біріншілік аминдермен Манних реакциясы бойынша конденсациялануы кезінде 60-85% шығымды 3,7-диорынбасқан 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ондар (1.13-1.34) алынды [25-33].



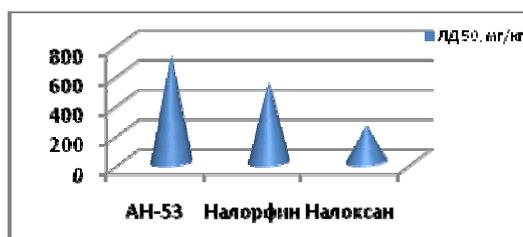
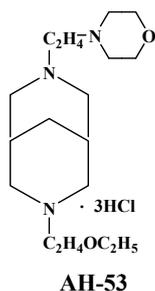
Солардың ішінен ерекше қызығушылық туғызғаны 3-алкоксиалкил орынбасушысы бар 7-алкоксиалкил және 7-гетероциклилалкил-R-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонандар [34-41] туындылары болды. Синтезделген қосылыстар ішінен жоғары фармакологиялық белсенділікке ие тереңірек зерттеуді қажет ететін заттар анықталған.

3-(2-Этоксизтил)-7-бензил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан оксалаттары спартеинге құрылымдық жағынан ұқсас болса да, лидокаинға қарағанда уыттылығы төмен болуымен ерекшеленіп, антиаритмикалық белсенділік көрсеткен. N-Алкоксиалкил орынбасушыларының бірін N-бензилге алмастыру антиаритмикалық әсерді [38, 5 б.] одан әрі жоғарылата түсті.

Синтезделген қосылыстардың ішінен Ренье үлгілерінде жергілікті анестетикалық әсер бойынша 3-(2-этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан оксалатының биологиялық белсенділігі өте жоғары болып шықты [42, 43]. Екі этоксизтил орынбасарларының бірін 2-морфолиноэтил орынбасарымен ауыстырған кездегі әсер ету ұзақтығын (толық анестезияның ұзақтығы – 131 мин, жалпы – 183 мин) 3,7-ди(2-этоксизтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанның әсер ету ұзақтығымен (толық анестезия ұзақтығы – 160,0 мин, жалпы – 177 мин) салыстырғанда елеулі айырмашылық байқалмайды.

Морфин интоксикациясын жылдам төмендету үшін 3-(2-этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан тригидрохлоридінің β-циклодекстринмен комплексі термиялық тітіркендірілген тышқандарға егілді. Фармакологтар зерттеулерінің мәліметтері көрсеткендей 3-(2-этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан тригидрохлоридінің β-циклодекстринмен комплексінің (ЛД₅₀ 720 мг/кг) уыттылығы *налорфиннен* 1,3 есе және *налоксоннан* 3 есе аз болды (1-сурет). 3-(2-Этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан тригидрохлориді мен налорфинді енгізгеннен соң тыныс алудың бастапқы қалпына келуі 1 сағ соң көрініп, 2 сағ сақталды.

In vitro тәжірибелері кезінде электростимуляция кезінде теңіз шошқасының ішегіне 3-(2-этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан тригидрохлориді ($2 \cdot 10^{-8}$ М) ішек



1-сурет – АН-53, налорфиннің және налоксанның салыстырмалы өткір уыттылығы

қимасы ұзындығының азаюына морфиннің қорғаушы әсерін 70% азайтты, тура осындай концентрацияда налоксан морфин ингибирлеген ішек қысқартуды 114% бастапқы жағдайға әкелді.

Налоксон опиаттар антагонисті әсерімен салыстырғанда 3-(2-этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан тригидрохлоридінің әсері төмен. 3-(2-Этоксизтил) орынбасушылы 7-арилалкил- мен 7-гетероциклалалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонандар қатарының кей қосылыстары аритмияға және бактерияға қарсы белсенділікке ие [44, 45], сонымен бірге биспидинонның бұл туындыларының биологиялық белсенділігі ауқымының жоғарылығын атап айту керек. Солардың арасынан жаңа биологиялық қасиетке ие препараттар іздестіру әлі де маңыздылығын жоғалтпаған.

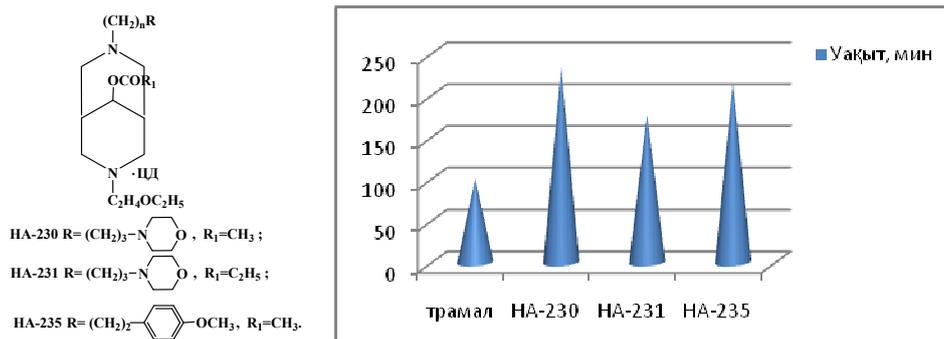
Бициспидиндердің екіншілік спирттерінің күрделі эфирлері ішінен фармакологиялық әсерлілігі бар қосылыстар анықталды. 3-(2-Этоксизтил)-7-(3-морфолинопропил)-9-ацетокси- мен 3-(2-этоксизтил)-7-(3-морфолинопропил)-9-пропионилокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонандардың β-циклодекстринмен комплексті кірістіру күшті анальгетикалық қасиет көрсетті.

3-(2-Этоксизтил)-7-(3-морфолинопропил)-9-ацетокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанның толық және жалпы анальгезия ұзақтығының көлемі 189 мин және 234 мин, 3-(2-этоксизтил)-7-(3-морфолинопропил)-9-пропионилокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан үшін 144 мин және 177 мин, 3-(2-этоксизтил)-7-[2-(4-метоксифенил)этил]-9-ацетокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан үшін 183 мин және 215 мин құрады, қосылыстар белсенділігі трамалдың белсенділігінен 2-3 есе артып, алайда пайдаланғанда толық анальгезиялық әсер көрінбейді. Жалпы анальгезия мәні бойынша 3-(2-этоксизтил)-7-(3-морфолинопропил)-9-ацетокси-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонанның β-циклодекстринмен комплексі 3-(2-этоксизтил)-7-(3-морфолинопропил)-9-пропионилокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанның β-циклодекстринмен комплексіне қарағанда белсенді екендігі көрінді. Уыттылығы бойынша екеуінің де улылығы өте төмен.

Пиперидин циклінің төртінші жағдайында фенил орынбасушының болуы анальгетикалық қасиетті арттырады. Сәйкесінше бұл қасиет «Tail-flick» үлгісінде 3,7-гетероциклоалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонандардың туындылары фенил спирті күрделі эфирінің анальгетикалық әсерін зерттеу кезінде байқалды. 9-Фенил-9-ацетокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонандардың тоғызыншы жағдайына фенил орынбасушысын енгізу анальгетикалық әсерді туғызған [30, 24 б.; 40, 5 б.; 41, 7 б.]. 3-(2-Этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-9-фенил-9-ацетокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан диоксалаты, 3-(2-этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-9-фенил-9-пропионилокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан оксалаты мен 3-(2-этоксизтил)-7-(2-пиперидилэтил)-9-фенил-9-ацетокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан диоксалаты анальгетикалық күшті әсерге ие екендігі анықталды.

2-суреттен көрініп тұрғандай, эталон препарат трамалдан анальгетикалық әсер ұзақтығы 3-(2-этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-9-фенил-9-ацетокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан диоксалаттікі 1,6 есе, 3-(2-этоксизтил)-7-(2-пиперидилэтил)-9-фенил-9-ацетокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан диоксалаттікі 1,7 есе, 3-(2-этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-9-фенил-9-ацетокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан оксалаттікі 2,4 есе артық.

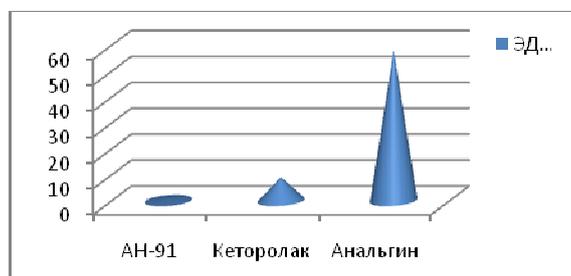
Қорыта айтқанда, фенил спиртінің пропион эфирі 3-(2-этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-9-фенил-9-ацетокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан оксалаты-ның сірке эфиріне қарағанда 3-(2-этоксизтил)-7-(2-морфолиноэтил)-9-фенил-9-ацетокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан диоксалаты жоғары анальгетикалық белсенділік танытады.



2-сурет – 3,7-Диорынбасқан-9-ацилокси-3,7-диазабцикло[3.3.1]нонанның β-циклодекстринмен комплекс кірістірулерінің жалпы анальгезиясының ұзақтығы

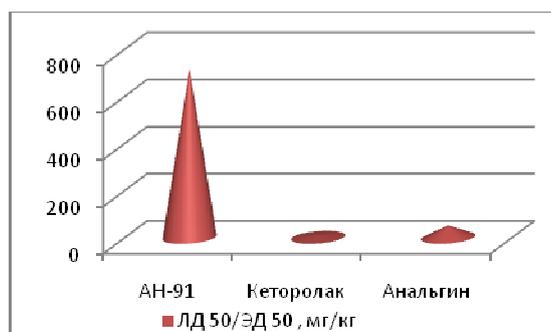
Нашақорлық – дүниежүзі бойынша кең етек алған денсаулық сақтаудың өткір мәселелерінің бірі. Наркотикалық заттарды қарқынды қолдану себебінен жыл сайын өлім құшатын нашақорлар саны жылдан жылға өспесе кемімеуі қоғамда қатты алаңдаушылық туғызады. Биспидиндердің гетероциклді қосылыстарының қолдану спектрінің кеңдігі олардың арасынан антиопиатты анальгетиктер іздесіруге ойландырады. Сондықтан 3-(2-этоксидэтил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабцикло[3.3.1]нонан-9-онның β-цикло-декстринмен комплексі (АН-91) осы бағытта зерттеуге ұсынылды. Фармакологиялық зерттеулер кезінде қосылыс ультцерогенді әсері жоқ қызуды түсіретін, қабынуды басатын әрі белсенділік уыттылығы төмен антиопиатты анальгетик болып шықты [46].

Химиялық («корч» тесті) пен механикалық (Ранделл-Селитто әдісі) тітіркендіру әдістерімен комплекстің анальгетикалық әсері зерттелді. Химиялық тітіркендіру кезінде 3-(2-этоксидэтил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабцикло[3.3.1]нонан-9-онның β-циклодекстринмен комплексінің ауыруды сездірмейтін әсері (ЭД₅₀) анальгетикалық белсенділігі кеторолактан 12,9 есе, ал анальгиннен 82,9 есе күштілігі жайында мәліметтер алынды және 3-суретте келтірілген.



3-сурет – Химиялық әсер кезінде АН-91 және стандартты препараттар белсенділігі

4-суреттегідей сәйкесінше 3-(2-этоксидэтил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабцикло[3.3.1]нонан-9-онның β-циклодекстринмен комплексінің фармакологиялық әсерінің индексі мәні (LD₅₀/ED₅₀–714,3) кеторолак 64,3 есе және анальгинменсалыстырғанда, 13,8 есе жоғары екендігі анықталды.



4-сурет – Химиялық тітіркендіру стандартты препараттар мен АН-91 фармакологиялық әсерінің көлем индексі

Жануарлардың қабынған ұлпасын механикалық тітіркендіру кезінде LD₅₀-ден 1/5 мөлшерлі қосылыспен ауыруды бақылауға қарағанда («орташа» анальгезия) 50% жоғары, ортофенмен салыстырғанда 16,6 % және кеторолакпен салыстырғанда 33,3% төмен болды.

«Экссудативті перитонит» тесті бойынша комплекстің қабынуды басу әсері тексеріліп, әсер ортофен әсерінен күшті екендігі анықталды. Оның эквивалентті мөлшері егеуқұйрықтың табының каррагенинді ісігі үлгісіне ортофен деңгейіндей әсер етті. Денедегі қызуды түсіру мәні LD₅₀ 1/5 мөлшері кезінде ортофен деңгейіндей болды.

Асқазанның сілемейлі қабығына зиянды әсер ортофен, кеторолак және индометацин препараттарының ульцерогенді әсерінен 3-(2-этоксизтил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онның β-циклодекстринмен комплексінің ульцерогенді әсері әлсіз болып шықты. Жедел уыттылығы терінің астына енгізгенде анальгинмен салыстырғанда жоғары, ал кеторолакпен салыстырғанда төмен екендігі анықталды.

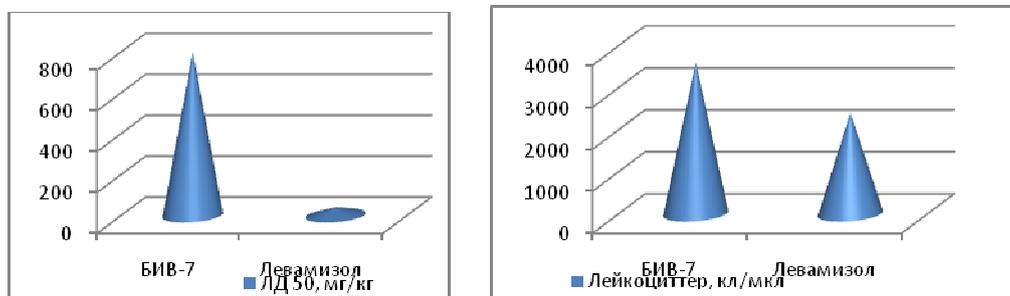
Биспидин қаңқасына орынбасушы ретінде 2-этилморфолинді енгізу *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella Typhi holeraesuis* бактерияларына қарсы белсенділікті туғызды. Морфолиноалкил тобының алкилді тізбегін C₂-ден C₃-ке дейін ұзарту ауыруға қарсы және антибактериалды әсерді азайтқан.

Трамалдың жалпы әсер ұзақтығы 75 мин екендігі белгілі. Алынған мәліметтер бойынша НА-332 уыттылығы трамалдан 2 есе аз. НА-332 әсерінің ұзақтығы бойынша трамалдан 2,8 есеге артық.

Биспидиндер арасынан иммунитетті ынталандырғыш қосылыстар іздестіру барысында алғашқы рет жоғары әсерлі, жанама әсерлері аз жаңа иммунитетті ынталандырғыш қосылыс 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанның β-циклодекстринмен комплексі БИВ-7 табылды [47].

Левамизол препаратынан БИВ-7 өткір уыттылығы 16,7 есе төмен болды. Терапевтикалық доза (ТД₅₀) левамизол үшін 0,4 мг/кг болса, БИВ-7 үшін ТД₅₀=8,0 мг/кг көрсетті.

Лейкоциттердің жалпы көрсеткіші жануарларды БИВ-7 емдеген соң 1,9 есеге артты. Левамизолға қарағанда иммунитетті тұрақтандырғыштық белсенділігі бойынша 1,5 есеге әсерлілігі күшті екенін көрсетті (5-сурет).



5-сурет – БИВ-7 өткір уыттылығы мен лейкоциттердің жалпы көрсеткіштері

Фармакологиялық зерттеулер БИВ-7 уыттылығы төмендігімен қоса, иммунитетті ынталандырғыш және фагоциттік белсенділік қасиеті барлығын анықтады.

Биспидин туындыларына жүргізілген зерттеулерге жасалған әдеби шолудан осы қатардың туындылары туралы мәліметтердің қазіргі кездегі кейбір медицина мәселелерін шешудегі таптырмас кілт екендігін көруге болады.

ӘДЕБИЕТ

[1] Williams M., Kowaluk E.A., Arneric S.P. Emerging molecular approaches to pain therapy // J. Med. Chem. – 1999. – Vol. 42, N 9. – P. 1481–1500.

[2] Martin T.J., Eisenach J.C. Pharmacology of opioid and nonopioid analgesics in chronic pain states // J. Pharmacol. Exp. Ther. – 2001. – Vol. 299, N 3. – P. 811-817.

[3] Anderson S., Leikersfeldt G. Management of chronic non-malignant pain // Br. J. Clin. Pract. – 1996. – Vol. 50. – P. 324-330.

[4] Holzgrabe U., Cambareri A., Kuhl U., Siener T., Brandt W., Straßburger W., Friderichs E., Englberger W., Kogel B., Haurand M. Diazabicyclononanones, a potent class of kappa opioid analgesics // Il Farmaco. – 2002. – Vol. 57. – P. 531–534.

- [5] Gilbert P.E., Martin W.R. The effects of morphine and nalorphine-like drugs in the nondependent, morphine-dependent and cyclazocine-dependent chronic spinal dog // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* – 1976. – Vol. 198. – P. 66-82.
- [6] Szmuszkovicz J. U-50,488 and the k-receptor: A personalized account covering the period 1973 to 1990 // *Prog. Drug Res.* – 1999. – Vol. 52. – P. 168-195.
- [7] Kowaluk E.A., Arneric S.P. Novel molecular approaches to analgesia // *Ann. Rep. Med. Chem.* – 1998. – Vol. 33. – P. 11-20.
- [8] Borsodi A., Benyhe S., Holzgrabe U., Marki A., Nachtsheim C. Structurally novel group of ligands selective for kappa-opioid receptors // *Regulatory Peptides.* – 1994. – Vol. 7, N 54. – P. 27-28.
- [9] Brandt W., Drosihn S., Haurand M., Holzgrabe U., Nachtsheim C. Search for the pharmacophore in Kappa-agonistic diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one-1,5-diester and arylacetamides // *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* – 1996. – Vol. 329. – P. 311-323.
- [10] Siener T., Holzgrabe U., Drosihn S., Brandt W. Semiempirical PM3 calculations to the cis/trans isomerisation of the aromatic substituents of bicyclononanones // *J. Chem. Soc., Perkin.* – 1999. – N 2. – P. 1827-1834.
- [11] Kuhl U., Graf v. Korff, Baumann K., Burschka C., Holzgrabe U. Stereochemical behaviour of k-agonistic 2,4-dipyridine 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanones – influence of the substituent in position N3 // *J. Chem. Soc., Perkin 2.* – 2001. – N 2. – P. 2037-2042.
- [12] Coop A., MacKerell A. The Future Of Opioid Analgesics // *Am. J. Pharm. Educ.* – 2002. – Vol. 66, N 4. – P. 153-156.
- [13] Pugsley M.K., Walker M.J.A., Garrison G.L., Howard O.G., Lazzara R., Patterson E., Penz W.P., Scherlag B.J., Berlin K.D. The Cardiovascular and Antiarrhythmic Properties of a Series of Novel Sparteine Analogs // *West. Pharmacol. Soc.* – 1992. – Vol. 35. – P. 87-91.
- [14] Ruenitz Peter C., Mokler Corwin M. Antiarrhythmic activity of some N-alkylbispidinebenzamides // *J. Med. Chem.* – 1979. – Vol. 22, N 9. – P. 1142-1144.
- [15] Gregory L. Garrison, K. Darrell Berlin, Benjamin J. Scherlag, Ralph Lazzara, Eugene Patterson, Tamas Fazekas, Subbiah Sangiah, Chun-Lin Chen, F. D. Schubot, and Dick van der Helm. Novel 3,7-diheterobicyclo[3.3.1]nonanes That Possess Predominant Class III Antiarrhythmic Activity in 1-4 Day Post Infarction Dog Models: X-ray Diffraction Analysis of 3-[4-(1H-Imidazol-1-yl)benzoyl]-7-isopropyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane Dihydroperchlorate // *J. Med. Chem.* – 1996. – Vol. 39, N 13. – P. 2559-2570.
- [16] Pat. 2000076998 B1 WO. New bispidine compounds useful in the treatment of cardiac arrhythmias / M. Bjoersne, M. Frantsi, K.-J. Hoffmann, B. Ohlsson; publ. 8.03.2001.
- [17] Пат. ФРГ Р 2428792, Пат. SU 1272989 А3. Способ получения диазабицикло(3.3.1)нонанов / Уве Шен, Бернд Хахмайстер, Вольфганг Кербах Ульрих Кюль и Герд Бушманн; опубл. 16.09.83, Бюл. У 43.
- [18] RU 2250903 С2. Новые биспидиновые соединения, полезные при лечении сердечных аритмий / Полла Магнус, Страндлунд Ерт, Бьёре Анника, Альстермарк Кристер, Андерссон Кьелль, Бьёрне Магнус, Линдстедт Альстермарк Ева-Лотте, Нильссон Йёран, Эртенгрен Ильява; опубл. 27.04. 2005.
- [19] Пат. 1527 РК, Пат. 1262908 РФ. Гидрохлорид 1-(2-этоксиэтил)-4-фенил-4-пропионилоксипиперидина, обладающий анальгетической активностью / Пралиев К.Д., Ю В.К., Соколов Д.В., Босьяков Ю.Г., Куриленко В.М., Хлиенко Ж.Н., Моисеева Л.М., Четвериков В.П., Тетенчук Э.В., Нурахов С.Н.; опубл. 29.07.1994, Бюл. РФ; опубл. 15.03.94, Бюл. № 1. – 8 с.
- [20] Пат. 6786224 Швейцария. 1-(2-Aethoxyäthyl)-4-phenyl-4-propionyl-oxypiperidinhydrogenchlorid / Praliev K.D., Ju V.K., Sokolov D.V., Bosiakov J.G., Kurilenko V.M., Khlienko Z.N., Moiseeva L.M., Chetverikov V.P., Tetenchuk E.V., Nurakhov S.N.; publ. 15.10.91. – 10 p.
- [21] Пат. 1232984 Италия. Chloridrato 1-(2-etossietil)-4-fenil-4-propionilossi / Praliev K.D., Ju V.K., Sokolov D.V., Bosiakov J.G., Kurilenko V.M., Khlienko Z.N., Moiseeva L.M., Chetverikov V.P., Tetenchuk E.V., Nurakhov S.N.; publ. 13.03.92. – 19 p.
- [22] Пат. 2234241 Великобритания. 1-(2-Ethoxyethyl)-4-phenyl-4-propionyl-oxyperidine and salts thereof / Praliev K.D., Ju V.K., Sokolov D.V., Bosiakov J.G., Kurilenko V.M., Khlienko Z.N., Chetverikov V.P., Tetenchuk E.V., Nurakhov S.N. Moiseeva L.M.; publ. 22.07.92. – 16 p.
- [23] Пат. 3137 РК. Гидрохлорид 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилокси-пиперидина, обладающий местноанестезирующей активностью / Пралиев К.Д., Исин Ж.И., Ю В.К., Тараков С.А., Босьяков Ю.Г., Утепбергенова Р.К., Шин С.Н., Кадырова Д.М.; опубл. 15.03.96, Бюл. № 1. – 5 с.
- [24] Предпат. 5751 РК. Гидрохлорид 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилокси-пиперидина в качестве антиаритмика / Пралиев К.Д., Ю В.К., Четвериков В.П., Пичхадзе Г.М., Зверькова Е.Е.; опубл. 15.01.98, Бюл. № 1. – 4 с.
- [25] Пирэлиев К.Ж., Тоғызбаева Н.Ә., Ысқақова Т.К. Табиғи алкалоидтардың аналогтары 3-(3-изопропоксипропил)-7-(3-морфолинопропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана-9-он және оған сәйкес нонанның синтезі мен құрылысы // Труды Междунар. науч.-практ. конф. «Инновационная роль науки в подготовке современных технических кадров», посвященной светлой памяти Героя Соц. Труда, акад. А. С. Сагинова и 55-летию Унив.-а. – Караганда, 2008. – Вып. 2. – С. 530-532.
- [26] Пирэлиев К.Ж., Тоғызбаева Н.Ә., Ысқақова Т.К., Ю В.К. 3,7-Диорынбасқан 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана-9-ондардың синтезі және кейбір туындылары // Хим. ж. Каз. – 2008. – № 2. – 113-118-бб.
- [27] Пралиев К.Д., Тоғызбаева Н.А., Абдильданова А.А., Исакова Т.К., Жаксибаева Ж.М., Берганаева Г.Е., Ю.В.К. 3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонана-9-оны в технологии конструирования новых лекарственных средств // Тезисы докл. Междунар. конф. по хим. технологии ХТ07. – М., 2007. – С. 238-240.
- [28] Предпат. 11200 РК. Оксалат 3,7-диизопропоксипропил-3,7-диаза-бицикло[3.3.1]нонана и промежуточный продукт его получения / Пралиев К.Д., Ю В.К., Исмагулова Н.А., Исакова Т.К., Шин С.Н., Бактыбаева Л.К., Берлин К.Д.; опубл. 15.02.02, Бюл. № 2. – С. 5.

- [29] Предпат. 11987 РК. 3-(2-Этоксизтил)-7-пропионилокси-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Пестрикова Н.П., Шин С.Н., Ю В.К., Берлин К. Д.; опубл. 16.09.02, Бюл. № 9. – С. 4.
- [30] Берганаева Г.Е., Исакова Т.К., Ю.В.К., Пралиев К.Д. Синтез строение и свойства некоторых новых производных биспидина // Изв. НТО «КАХАК». – 2003. – Т. 8, № 1. – С. 24-29.
- [31] Исакова Т.К., Абдильданова А.А., Жуманова Н.А., Пралиев К.Д. Синтез и пространственное строение N,N-дизамещенных-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов // Тезисы докл. III Междунар. конф. о теорет. и экспер. химии. – Караганда, 2006. – С. 222.
- [32] Тогызбаева Н.А., Малмакова А.Е., Ибраева С.С. Жаңа өзіндік фармакологиялық белсенділігі бар биспидин туындыларының синтезі // Республ. ғылыми-тәжірибелік конфер. матер. «Білім. Ғылым. Инновация: Өзекті мәселелері мен даму жолдары». – Қызылорда, 2010. – 220-223-бб.
- [33] Тогызбаева Н.А., Малмакова А.Е., Ибраева С.С. 3-(3-Изопроксипропил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанның иммунды ынталандырушы белсенділігі // Республ. ғылыми-тәжірибелік конфер. матер. «Білім. Ғылым. Инновация: Өзекті мәселелері мен даму жолдары». – Қызылорда, 2010. – 238-241 бб.
- [34] Предпат. 10442 РК. Малеат 3,7-ди(2-этоксизтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана, обладающий местноанестезирующей и противоаритмической активностью, и полупродукт его получения / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Исмагулова Н.А., Ю В.К., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубл. 16.07.01, Бюл. №7. – С. 5.
- [35] Предпат. 10443 РК. Оксалат 3-(2-этоксизтил)-7-(3-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана, обладающий фармакологической активностью, и полупродукт его получения / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Исмагулова Н.А., Ю В.К., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубл. 16.07.01, Бюл. №7. – С. 5.
- [36] Предпат. 11200 РК. Оксалат 3,7-ди(изопропоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана и промежуточный продукт для его получения / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Ю В.К., Исмагулова Н.А., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубл. 15.03.02, Бюл. № 2. – С. 5.
- [37] Предпат. 11319 РК. Сложные эфиры 3-(2-этоксизтил)-7-(3-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола и полупродукт его получения / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Ю В.К., Исмагулова Н.А., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубл. 15.03.02, Бюл. №3. – С. 6.
- [38] Предпат. 11320 РК. Гидрохлорид уксусного эфира 3,7-ди(изопропоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола и полупродукт его получения / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Ю В.К., Исмагулова Н.А., Шин С.Н., Берлин К.Д.; опубл. 15.03.02, Бюл. №3. – С. 6.
- [39] Исакова Т.К., Шин С.Н., Жуманова Н.А., Жаксимаева Ж.М., Пралиев К.Д., Ю В.К., Берлин Даррел К. 7-Замещенные 3-алкоксиалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны как фармакологически активные вещества // Матер. конф. по состоянию и перспектив развития орган. химии в РК. – Шымкент, 2002. – С. 155-158.
- [40] Предпат. 13146 РК. Пропионовый эфир 3-(2-этоксизтил)-7-[3-(2-метилпиперидил-1)пропил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола и промежуточный продукт его синтеза / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Жаксимаева Ж.М., Ю В.К., Шин С.Н., Иханова З.А., Берлин К.Д.; опубл. 16.06.03, Бюл. №6. – С. 6.
- [41] Пралиев К.Д., Жаксимаева Ж.М., Исакова Т.К., Ю В.К. Новые 7-арил- и гетероарил- замещенные диазабицикло[3.3.1]нонаны // Матер. международн. конф. по теорет. и экспер. химии, посвящ. 30-летию КарГУ им. Е. А. Букетова. – Караганда, 2002. – С. 7-10.
- [42] А.с. 1220298 СССР. Хлоргидрат О-бензоилоксима 1,2,5-триметил-пиперидона-4, обладающий антагонистической активностью по отношению к морфину, промедолу и этанолу / Шаркова Л.М., Андронина Л.М., Загоревский В.А., Барков Н.К. С грифом «Не подлежит опубликованию в открытой печати».
- [43] Предпат. 11198 РК. 3-(2-Этоксизтил)-7-(2-этилморфолил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан и его полупродукт / Жаксимаева Ж.М., Исакова Т.К., Пралиев К.Д., Ю В.К., Шин С.Н., Берлин К.Д.; опубл. 15.02.2002; Бюл. № 2. – С. 5.
- [44] Моисеева Л.М., Лукьянова М.С., Колтунова А.А., Воронина Е.И. Антагонист опиатов в ряду производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана // Химия и применение природных и синтетических биологически активных соединений: Труды межд. науч. конф. – Алматы, 2004. – С. 430-433.
- [45] Предпат. 13015 РК. Уксусный эфир 3-(2-этоксизтил)-7-(2-этилморфолил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола и промежуточное соединение / Пралиев К.Д., Ю В.К., Жаксимаева Ж.М., Шин С.Н., Исакова Т.К.; опубл. 2003. – Бюл. № 5. – С. 5.
- [46] Предпат. 14321 РК. Уксусный эфир 3-(2-этоксизтил)-7-(2-этилморфолил)-9-фенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола и промежуточный продукт его синтеза / Пралиев К.Д., Ю В.К., Жаксимаева Ж.М., Шин С.Н. Исакова Т.К.; опубл. 05.05.04. – Бюл. № 5. – С. 6.
- [47] Предпат. 19832 РК. 3-(3-Изопропанилоксипропил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана и промежуточные продукты его синтеза / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Жаксимаева Ж.М., Тогызбаева Н.А., Кемельбеков У.С., Ю.В.К., Бактыбаева Л.К., Свамбаев Е.А.; опубл. 15.08.2008. – Бюл. №8. – С. 14.

REFERENCES

- [1] Williams M., Kowaluk E.A., Arneric S.P. *J. Med. Chem.*, **1999**, 42, 1481–1500.
- [2] Martin T.J., Eisenach J.C. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **2001**, 299, 811–817.
- [3] Anderson S., Leikersfeldt G. *Br. J. Clin. Pract.*, **1996**, 50, 324–330.
- [4] Holzgrabe U., Cambareri A., Kuhl U., Siener T., Brandt W., Straßburger W., Friderichs E., Englberger W., Kogel B., Haurand M. *Il Farmaco*, **2002**, 57, 531–534.
- [5] Gilbert P.E., Martin W.R. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **1976**, 198, 66–82.
- [6] Szmuskovicz J. *Prog. Drug Res.*, **1999**, 52, 168–195.
- [7] Kowaluk E.A., Arneric S.P. *Ann. Rep. Med. Chem.*, **1998**, 33, 11–20.

- [8] Borsodi A., Benyhe S., Holzgrabe U., Marki A., Nachtsheim C. *Regulatory Peptides*, **1994**, 7, 27–28.
- [9] Brandt W., Drosihn S., Haurand M., Holzgrabe U., Nachtsheim C. *Arch. Pharm. Pharm., Med. Chem.*, **1996**, 329, 311–323.
- [10] Siener T., Holzgrabe U., Drosihn S., Brandt W. *J. Chem. Soc., Perkin*, **1999**, №2, 1827–1834.
- [11] Kuhl U., Graf v. Korff, Baumann K., Burschka C., Holzgrabe U. *J. Chem. Soc., Perkin* 2, **2001**, 2, 2037–2042.
- [12] Coop A., MacKerell A. *Am. J. Pharm. Educ.*, **2002**, 66, 153–156.
- [13] Pugsley M.K., Walker M.J.A., Garrison G.L., Howard O.G., Lazzara R., Patterson E., Penz W.P., Scherlag B.J., Berlin K.D. *West. Pharmacol. Soc.*, **1992**, 35, 87–91.
- [14] Ruenitz Peter C., Mokler Corwin M. *J. Med. Chem.*, **1979**, 22, 1142–1144.
- [15] Gregory L. Garrison, K. Darrell Berlin, Benjamin J. Scherlag, Ralph Lazzara, Eugene Patterson, Tamas Fazekas, Subbiah Sangiah, Chun-Lin Chen, F. D. Schubot, and Dick van der Helm. *J. Med. Chem.*, **1996**, 39, 2559–2570.
- [16] Pat. 2000076998 B1 WO. M. Bjoersne, M. Frantsi, K.-J. Hoffmann, B. Ohlsson; publ. 8.03.2001.
- [17] Pat. FRG R 2428792, Pat. SU 1272989 A3. Uve Shen, Bernd Hahmajcter, Vol'fgang Kerbah Ul'rih Kjul' i Gerd Bushmann; opubl. 16.09.83, Bjul. U 43 (in Russ.).
- [18] RU 2250903 C2. Polla Magnuc, Ctrandlund Ert, B'jore Annika, Al'ctermark Kricter, Andercon K'ell', B'jorcne Magnuc, Lindtedt Al'ctermark Eva-Lotte, Nil'con Jjoran, Jertengren Il'va; opubl. 27.04. 2005(in Russ.).
- [19] Pat. 527 RK, Pat. 1262908 RF. Praliev K.D., Ju V.K., Cokolov D.V., Bocjakov Ju.G., Kurilenko V.M., Hlienko Zh.N., Moiseeva L.M., Chetverikov V.P., Teten'chuk Je.V., Nurahov C.N.; opubl. 29.07.1994, Bjul. RF; opubl. 15.03.94, Bjul. № 1, 8 c. (in Russ.).
- [20] Pat. 6786224 Shvejcarija. Praliev K.D., Ju V.K., Sokolov D.V., Bosyakov J.G., Kurilenko V.M., Khlienko Z.N., Moiseeva L.M., Chetverikov V.P., Tetenchuk E.V., Nurakhov S.N.; publ. 15.10.91, 10 p. (in Russ.).
- [21] Pat. 1232984 Italija. Praliev K.D., Ju V.K., Sokolov D.V., Bosyakov J.G., Kurilenko V.M., Khlienko Z.N., Moiseeva L.M., Chetverikov V.P., Tetenchuk E.V., Nurakhov S.N.; publ. 13.03.92, 19 p. (in Russ.).
- [22] Pat. 2234241 Velikobritanija. Praliev K.D., Ju V.K., Sokolov D.V., Bosyakov J.G., Kurilenko V.M., Khlienko Z.N., Chetverikov V.P., Tetenchuk E.V., Nurakhov S.N. Moiseeva L.M.; publ. 22.07.92, 16 p.(in Russ.).
- [23] Pat. 3137 RK. Praliev K.D., Icin Zh.I., Ju V.K., Tarakov C.A., Bocjakov Ju.G. Utepbergenova R.K., Shin C.N., Kadyrova D.M.; opubl. 15.03.96, Bjul. № 1, 5 c.(in Russ.).
- [24] Predpat. 5751 RK. Praliev K.D., Ju V.K., Chetverikov V.P., Pichhadze G.M., Zver'kova E.E.; opubl. 15.01.98, Bjul. № 1, 4 c.(in Russ.).
- [25] Piraliev K.Zh., Togyzbaeva N.Ə., Ycakaova T.K. *Trudy Mezhdunar. nauch.-prak. konf. «Innovacionnaja rol' nauki v podgotovke covremennyh tehnicheckih kadrov», povjashhennoj cvetloj pamjati Geroja Coc. Truda, akad. A:C. Caginova i 55-letiju Univ-a.Karaganda*, **2008**. Vypuck 2, 530–532(in Russ.).
- [26] Piraliev K.Zh., Togyzbaeva N.Ə., Ycakaova T.K., Ju V.K. *Him. zh. Kaz.*, **2008**, 2, 113–118.
- [27] Praliev K.D., Togyzbaeva N.A., Abdil'danova A.A., Ickakova T.K., Zhakcibaeva Zh.M., Berganaeva G.E., Ju V.K. *Tezicy dokl. Mezhdunar. konf. po him. tehnologii HT07.M.*, **2007**, 238–240(in Russ.).
- [28] Predpat. 11200 RK. Praliev K.D., Ju V.K., Icmagulova N.A., Ickakova T.K., Shin C.N., Baktybaeva L.K., Berlin K. D.; opubl. 15.02.02, Bjul. № 2, 5 c.(in Russ.).
- [29] Predpat. 11987 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Pectrikova N.P., Shin C.N., Ju V.K., Berlin K. D.; opubl. 16.09.02, Bjul. № 9, 4 c.(in Russ.).
- [30] Berganaeva G.E., Ickakova T.K., Ju V.K., Praliev K.D. *Izv. NTO «KAHAK»*, **2003**, 8, 24–29
- [31] Ickakova T.K., Abdil'danova A.A., Zhumanova N.A., Praliev K.D. *Tezicy dokl. III Mezhdunar. konf. o teoret. i jekcper. himii.Karaganda*, **2006**, 222(in Russ.).
- [32] Togyzbaeva N.A., Malmakova A.E., Ibraeva C.C. *Recpubl. zylymi-təzhiribelik konfer. mater. «Bilim. Fylym. Innovacija: Əzektii məceleleri men damu zholdary»*. Kyzylorda, **2010**, 220–223.
- [33] Togyzbaeva N.A., Malmakova A.E., Ibraeva C.C. *Recpubl. zylymi-təzhiribelik konfer. mater. «Bilim. Fylym. Innovacija: Əzektii məceleleri men damu zholdary»*. Kyzylorda, **2010**, 238–241.
- [34] Predpat. 10442 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Icmagulova N.A., Ju V.K., Shin C.N., Baktybaeva L.A., Berlin K.D.; opubl. 16.07.01, Bjul. №7, 5 c.(in Russ.).
- [35] Predpat. 10443 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Icmagulova N.A., Ju V.K., Shin C.N., Baktybaeva L.A., Berlin K.D.; opubl. 16.07.01, Bjul. №7, 5 c.(in Russ.).
- [36] Predpat. 11200 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Ju V.K., Icmagulova N.A., Shin C.N., Baktybaeva L.A., Berlin K.D.; opubl. 15.03.02, Bjul. №2, 5 c.(in Russ.).
- [37] Predpat. 11319 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Ju V.K., Icmagulova N.A., Shin C.N., Baktybaeva L.A., Berlin K.D.; opubl. 15.03.02, Bjul. №3, 6 c.(in Russ.).
- [38] Predpat. 11320 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Ju V.K., Icmagulova N.A., Shin C.N., Berlin K.D.; opubl. 15.03.02, Bjul. №3, 6 c.(in Russ.).
- [39] Ickakova T.K., Shin C.N., Zhumanova N.A., Zhakcibaeva Zh.M., Praliev K.D., Ju V.K., Berlin Darrel K. Mater. konf. po coctojaniju i percpektiv razvitija organ. himii v RK. Shymkent, **2002**, 155–158 (in Russ.).
- [40] Predpat. 13146 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Zhakcibaeva Zh.M., Ju V.K., Shin C.N., Ihcanova Z.A., Berlin K.D.; opubl. 16.06.03, Bjul. №6, 6 c.(in Russ.).
- [41] Praliev K.D., Zhakcibaeva Zh.M., Ickakova T.K., Ju V.K. *Mater. mezhdunarodn. konf. po teoret. i jekcper. himii, povjashh. 30-letiju KarGU im. E.A. Buketova*. Karaganda, **2002**, 7–10(in Russ.).
- [42] A.C. 1220298 CCCR. Sharkova L.M., Andronova L.M., Zagorevckij V.A., Barkov N.K. C grifom «Ne podlezhit opublikovaniju v otkrytoj pečhati» (in Russ.).

[43] Predpat. 11198 RK. Zhakcibaeva Zh.M., Ickakova T.K., Praliev K.D., Ju V.K., Shin C.N., Berlin K.D.; opubl. 15.02.2002; Bjul. №2, 5 с.(in Russ.).

[44] Moiceeva L.M., Luk'janova M.C., Koltunova A.A., Voronina E.I. *Himija i primenenie prirodnyh i sinteticheskikh biologicheski aktivnyh coedinenij: Trudy mezhd. nauch. konf. Almaty, 2004*, 430-433.(in Russ.).

[45] Predpat. 13015 RK. Praliev K.D., Ju V.K., Zhakcibaeva Zh.M., Shin C.N., Ickakova T.K.; opubl. 2003, Bjul. № 5, 5 с. (in Russ.).

[46] Predpat. 14321 RK. Praliev K.D., Ju V.K., Zhakcibaeva Zh.M., Shin C.N. Ickakova T.K.; opubl. 05.05.04, Bjul. № 5, 6 с. (in Russ.).

[47] Predpat. 19832 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Zhakcibaeva Zh.M., Togyzbaeva N.A., Kemel'bekov U.C., Ju.V.K., Baktybaeva L.K., Cvambaev E.A.; opubl. 15.08.2008, Bjul. №8, 14с. (in Russ.).

БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

К. Д. Пралиев, Т. К. Искакова, А. Е. Малмакова

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

Ключевые слова: азаетероциклы, производные пиперидина, 3,7-дизазабицикло[3.3.1]нонан-9-он, биологические свойства.

Аннотация. Химия пиперидиновых соединений является одной из самых перспективных и быстро развивающихся областей современной химии гетероциклических соединений. Основное достижение химии шестичленных насыщенных азаетероциклов заключается в высокой биологической активности широкого спектра действия и практически полезными свойствами. Сочетание пиперидинового цикла с радикалами различной химической природы значительно определяет свойства молекул, поэтому поиск биологически активных веществ в ряду полифункциональных производных пиперидина осуществляется интенсивными темпами. Главными критериями выбора ключевых синтонов являются их технологическая доступность, включая простоту синтеза и дешевизну исходных реактивов, и, главное, наличие в молекуле реакционноспособных центров.

Бициклические аналоги пиперидина представляют большой интерес в связи с широким спектром их фармакологического действия. Анализ патентной и научной литературы показал, что широкий спектр биологической активности бициклических производных пиперидина является основной причиной повышенного внимания к этому классу соединений.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 18 – 22

OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE INTO C₂ HYDROCARBONS

**D. B. Abdukhalykov, S. A. Tungatarova, Z. T. Zheksenbaeva,
T. S. Baizhumanova, K. Kassymkhan, M. Zhumabek, E. Shaizada**

«KazCatTech Damu» LLD, D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalyst and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: baizhuma@mail.ru

Keywords: methane, ethylene, catalytic oxidation, catalysts, carrier, steam-oxygen conversion of methane.

Abstract. Results of studies of low-percentage catalysts based on K, Mn, Li supported on synthetic carriers and natural zeolite at study of their activity in the oxidation of methane to ethylene are presented in the paper. The research activity of the bimetallic catalyst composition applied to the support of ZSM-5 + Al₂O₃, AlSi and natural zeolite in the oxidation reaction and the SOC (steam-oxygen conversion) methane. It was established that the most active compound in the oxidation of methane in the reaction mixture by adding water vapor and relatively high reaction temperature of 7000 C is 5% K-Mn catalyst supported on natural zeolite.

УДК 542.943;553.98

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В C₂ УГЛЕВОДОРОДЫ

**Д. Б. Абдухалыков, С. А. Тунгатарова, З. Т. Жексенбаева,
Т. С. Байжуманова, К. Касымхан, М. Жумабек, Е. Шайзада**

ТОО «KazCatTech Damu», АО Институт органического катализа и электрохимия им. Д. В. Сокольского,
Алматы, Казахстан

Ключевые слова: метан, этилен, каталитическое окисление, катализатор, носитель, парокислородная конверсия метана.

Аннотация. В работе представлены результаты исследований низкопроцентных катализаторов на основе K, Mn, Li нанесенных на синтетические носители и природный цеолит с изучением их активности в процессах окисления метана для получения этилена. Проведено исследование активности биметаллических составов катализаторов нанесенных на носители ZSM-5+Al₂O₃, AlSi и природный цеолит в реакции окисления и ПКК (парокислородная конверсия) метана. Установлено, что наиболее активным составом в реакции окисления метана с добавлением в реакционную смесь паров воды и относительно не высокой температуре реакции 700⁰С является 5%K-Mn катализатор, нанесенный на природный цеолит.

Каталитическая переработка природного газа в компоненты моторных топлив, в сырье для нефтехимии и органического синтеза уже более 20 лет является предметом интенсивных исследований, побуждаемых проблемой снижения ресурсов углеводородного сырья нефтяного происхождения [1]. Особый интерес в этом отношении имеет процесс окислительной демиризации метана, который позволяет получать углеводороды C₂, преимущественно этилен, с выходом до 25 мас. %. Для стран (Россия, Казахстан и т.д.), имеющих большие запасы дешевого природного газа, практическая реализация данного процесса сегодня представляется экономически оправданной.

В работе [2] описано получение этана и этилена из метана при поочередном напуске метана и воздуха на оксиды металлов переменной валентности, нанесенные на Al₂O₃ в количестве 5-10%. Катализаторы MnO/Al₂O₃ и CdO/Al₂O₃ при температуре 800⁰С обеспечивали 10-11%-ную

конверсию метана при селективности 40-45%. Аналогичные процессы разрабатывались фирмами «Atlantic Richfield Co.» [3, 4]. Катализаторами служили оксиды, способные аккумулировать кислород, например, оксиды празеодима, тербия и церия [5]. Возможность проведения реакции окислительной димеризации метана в непрерывном режиме впервые была реализована с использованием катализаторов 34%PbO/Al₂O₃ [6], 3-7%Li₂O/MgO [7], оксидов РЗЭ [8].

Цель настоящего исследования состоит в экспериментальном определении оптимального состава катализатора селективно ведущего реакцию в сторону образования этилена в процессе окисления метана.

Экспериментальная часть

Были приготовлены и испытаны биметаллические полиоксидные катализаторы, нанесенные на различные носители. Активная фаза катализаторов (5%) наносилась на носители: ZSM-5+Al₂O₃, AlSi и природный цеолит (ВКГ), которые были предварительно просушены при температуре 300⁰С в течение 2 часов, прокалены при 450⁰С в течение 3 часов, затем была определена их влагоемкость. Далее приготовлены биметаллические образцы Mn содержащих катализаторов. В качестве второго компонента использованы добавки солей металлов Li и K. В случае биметаллических катализаторов активная фаза наносилась методом совместной пропитки. Данные составы катализаторов испытаны в процессе кислородной и парокислородной конверсии (ПКК) метана в этилен.

Результаты и их обсуждение

Нами исследована активность катализатора состава 5%Li+Mn/ZSM-5+Al₂O₃ в кислородной и ПКК метана в интервале температур 750–850⁰С и объемной скорости (V) 3900-10000ч⁻¹ при соотношении CH₄:O₂ = 2:1 и 2,5:1. На рисунке 1 приведены данные влияния объемной скорости реакции на каталитические характеристики катализатора при температуре реакции равной 800⁰С и CH₄:O₂ = 2:1. С увеличением W реакции идет повышение выхода целевого продукта и конверсии метана с максимумом при 6500 ч⁻¹, при данной скорости конверсия метана достигает значения 44%, выход этилена 11,8 %. Следует отметить, что с увеличением V от 3900 до 8000 ч⁻¹ идет смещение оптимальной температуры реакции от 800 до 850⁰С, так при V = 6500 ч⁻¹ наблюдается образование 14% этилена при температуре реакции 825⁰С, при 8000 ч⁻¹ наибольший выход целевого продукта 12% при T = 850⁰С. При объемной скорости равной 10000 ч⁻¹ наблюдается наибольший выход этилена 13% при температуре реакции 750⁰С.

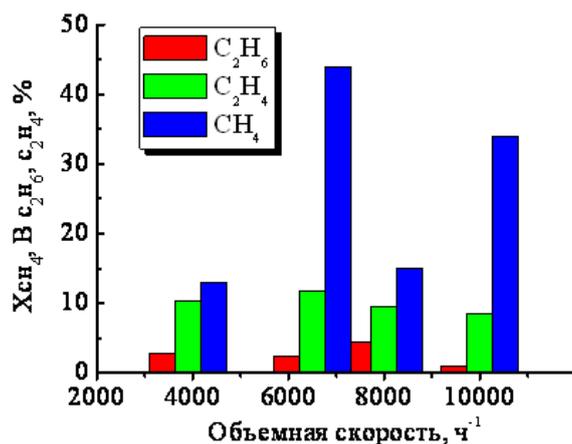


Рисунок 1 – Влияние объемной скорости реакции на активность 5% Li+Mn/ZSM-5+Al₂O₃ катализатора в реакции окисления метана при 800⁰С

Далее было исследовано влияние паров воды на направление реакции окисления метана при соотношении CH₄:O₂:H₂O = 2:1:2 также в интервале температур 750–850⁰С и изменении V от 3900 до 10 000 ч⁻¹. Определено, что с добавлением паров воды наблюдаются наиболее максимальные значения выхода этилена при более высоких температурах реакции. Наибольший выход этилена 17% наблюдается при объемной скорости реакции 6500 ч⁻¹ и температуре реакции 850⁰С. Также

как и в реакции кислородной конверсии метана, без добавок воды в реакционную смесь, при $10\,000\text{ ч}^{-1}$ наибольший выход этилена 14% приходится на температуру 750°C .

Далее было исследовано влияние увеличения концентрации метана в исходной реакционной смеси на процесс кислородной и ПКК метана.

На рисунке 2 представлены сравнительные данные результатов реакции кислородной конверсии метана с разным соотношением метана в исходной смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ и $2,5:1$, при условиях: $V = 6500\text{ ч}^{-1}$, $T_p = 750\text{--}850^{\circ}\text{C}$. Полученные данные показывают, что с увеличением количества метана в исходной смеси понижается выход этилена при $T_p = 825^{\circ}\text{C}$ с 14 до 10%.

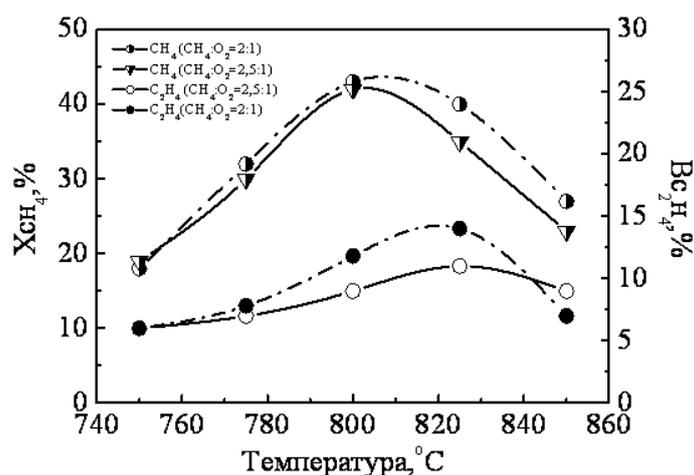


Рисунок 2 – Влияние температуры реакции на активность 5% Li+Mn/ZSM-5+Al₂O₃ катализатора

Однако идет некоторое улучшение при объемной скорости $10\,000\text{ ч}^{-1}$ при температуре 800°C при $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2,5:1$ выход увеличивается от 8 до 10,2 % по сравнению с $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$. Также изучено влияние добавок воды в исходную смесь $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2,5:1$ на активность катализатора и направление реакции. Установлено, что характер влияния объемной скорости не изменяется и наиболее высокие значения выхода этилена (15%) также наблюдается при $V = 6500\text{ ч}^{-1}$.

Известно, что использование в качестве носителей для катализаторов цеолитов казахстанского содержания по своим каталитическим свойствам не уступают синтетическим, а также их использование дает возможность удешевить стоимость разрабатываемых катализаторов на порядок по сравнению с использованием синтетических носителей, которые необходимо приобретать как минимум в соседних государствах, так как в Казахстане их производство отсутствует.

Так нами был изучен процесс ПКК метана при условиях: $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$, $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, $V = 6500\text{ ч}^{-1}$ на 5%K-Mn катализаторе нанесенного на ВКГ. Как видно из рисунка 4 с увеличением температуры выход этилена и водорода повышается. Этан образуется в количестве 2,0% при температуре 650°C и с повышением температуры уменьшается до 1,5% и ниже. Выход этилена повышается с ростом температуры от 7,4% при 650°C до 15,4% при 700°C и понижается постепенно до 11,4% при температуре 775°C . Количество водорода образующегося в ходе реакции повышается от 2,8% при 650°C до 52% при температуре 775°C .

Таким образом, для образования водорода (52%) оптимальной температурой является 775°C и выше, а для этилена (15,4%) 700°C . В сравнении с ранее полученными данными: при испытании активности 5%K-Mn катализатора нанесенного на синтетический носитель AISi где при относительно не высокой температуре реакции 750°C в реакционной смеси наблюдалось образование 4,4% этана и 17,6% этилена, видно, что при нанесении активной фазы катализатора на природный цеолит ВКГ выход основного продукта реакции ПКК метана – этилена достигает сравнимо такого же показателя ~16% с одновременным понижением температуры реакции на 50°C .

Далее данный состав катализатора был испытан в процессе ПКК метана при условиях: $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, $V = 6500\text{ ч}^{-1}$ на 5%K-Mn/ВКГ при изменении соотношения $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ до $2,5 : 1,0$. Как видно из рисунка 5 как и в предыдущих условиях проведения реакции с ростом температуры

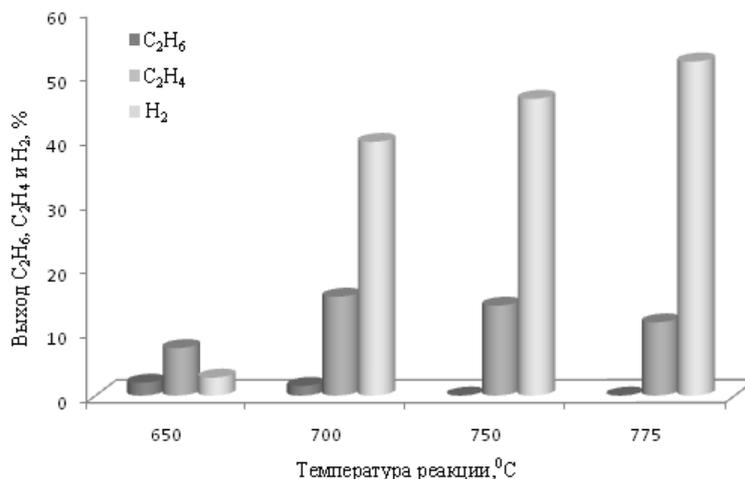


Рисунок 4 – Влияние температуры реакции на активность 5%К-Мп/ВКГ катализатора в реакции ПКК метана при $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2 : 1$

выход этилена и водорода повышается. Этан образуется в количестве 4,0% при температуре 600⁰С и с повышением температуры постепенно уменьшается до 1,6%. Выход этилена повышается с ростом температуры от 4,3% при 600⁰С до 16,9% при 700⁰С и понижается постепенно до 15,3% при температуре 750⁰С. Количество водорода образующегося в ходе реакции повышается от 1,07% при 600⁰С до 29,6% при температуре 750⁰С.

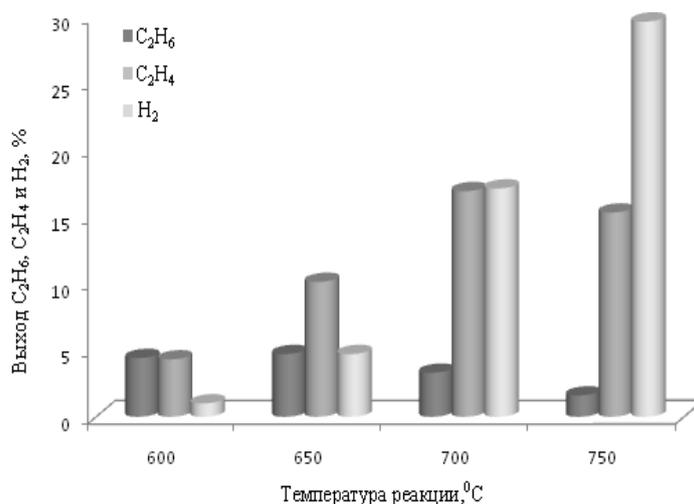


Рисунок 5 – Влияние температуры реакции на активность 5%К-Мп/ВКГ катализатора в реакции ПКК метана при $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2,5 : 1$

При проведении реакции ПКК метана на разработанных катализаторах вне зависимости от изменения соотношения метана и кислорода в реакционной смеси с увеличением температуры наблюдается повышение количества этилена, которое достигает определенного максимума и снова идет на спад, образование водорода только увеличивается с ростом температуры. Для образования этилена оптимальной температурой в обоих случаях является $T = 700^{\circ}\text{C}$. Но при соотношении $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2,5 : 1,0$ количества этилена увеличивается до 16,9%.

Таким образом, проведено исследование активности биметаллических составов катализаторов нанесенных на носители ZSM-5+Al₂O₃, AISI и природный цеолит ВКГ в реакции окисления и ПКК метана. Исследование активности 5% Li+Mn/ZSM-5+Al₂O₃ катализатора в реакции окисления метана показало образование 14% этилена при температуре реакции 825⁰С. При испытании данного состава катализатора в ПКК метана наибольший выход этилена 17% наблюдался при температуре реакции 850⁰С. Исследование активности 5%К-Мп катализатора нанесенного на AISi

в реакции окисления метана показало, что в реакционной смеси образуется 4,4% этана и 17,6% этилена при температуре реакции 750⁰С. Нанесение данной активной фазы катализатора на природный цеолит и исследование активности в реакции ПКК метана показало выход этилена (15,4%) при 700⁰С. Изменение соотношения CH₄ : O₂ до 2,5 : 1 в реакции ПКК метана привело к увеличению количества этилена до 16,9%. Наиболее активным составом в реакции окисления метана с добавлением в реакционную смесь паров воды и относительно не высокой температуре реакции 700⁰С является 5%К-Мп катализатор, нанесенный на природный цеолит.

Настоящая публикация осуществлена в рамках Подпроекта №290 «Каталитическая конверсия легких алканов до промышленно значимых продуктов», финансируемого в рамках Проекта Коммерциализации Технологий, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крылов О.В., Арутюнов В.С. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 361с.
[2] Keller G.F., Bhasin M.M. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane // Journal of Catalysis. – 1982. – N 1. – P. 9-19.
[3] Sofranko J.A., Leonard J.L., Jones C.A. The oxidative conversion of Methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted Mn-SiO₂ // Journal of Catalysis. – 1987. – N 2. – P. 302-310.
[4] Lane G.S., Wolf E.E. Methane utilization by oxidative coupling : I. A study of reactions in the gas phase during the cofeeding of methane and oxygen // Journal of Catalysis. – 1988. – N 1. – P. 144-163.
[5] Gucci L., Van Saten R. A., Sarma K.V. Low- temperature coupling of methane // Catal. Rev. Sci. Eng. – 1996. – N 2. – P. 249-296.
[6] Jesus Manuel Garcia-Vargas, Jose' Luis Valverde, Antonio de Lucas-Consuegr. Methane tri-reforming over a Ni/b-SiC-based catalyst: Optimizing the feedstock composition // International journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – P. 4524-4532.
[7] Shigarov A.B. and Kirillov V. A.. Modeling of Membrane Reactor for Steam Methane Reforming: From Granular to Structured Catalysts // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2012. – Vol. 46, N 2. – P. 97-107.
[8] Patcharavorachot Y., Wasuleewan M., Assabumrungrat S. and Arpornwihanop A. Analysis of Hydrogen Production from Methane Autothermal Reformer With a Dual Catalyst Bed Configuration // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2012. – Vol. 46. N 6. – P. 658-665.

REFERENCES

- [1] Krylov O.V., Aritunov V.S. Oxidative conversion of methane. M.: Nauka, 1998, 361 p. (in Russ.).
[2] Keller G.F., Bhasin M.M. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. Journal of Catalysis., 1982, 1, 9-19.
[3] Sofranko J.A., Leonard J.L., Jones C.A. The oxidative conversion of Methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted Mn-SiO₂. Journal of Catalysis., 1987, 2, 302-310.
[4] Lane G.S., Wolf E.E. Methane utilization by oxidative coupling : I. A study of reactions in the gas phase during the cofeeding of methane and oxygen. Journal of Catalysis., 1988, 1, 144-163.
[5] Gucci L., Van Saten R. A., Sarma K.V. Low- temperature coupling of methane. Catal. Rev. Sci. Eng., 1996, 2, 249-296.
[6] Jesus Manuel Garcia-Vargas, Jose' Luis Valverde, Antonio de Lucas-Consuegr. Methane tri-reforming over a Ni/b-SiC-based catalyst: Optimizing the feedstock composition. International journal of Hydrogen Energy., 2013, 38, 4524-4532.
[7] Shigarov A.B. and Kirillov V. A. Modeling of Membrane Reactor for Steam Methane Reforming: From Granular to Structured Catalysts. Theoretical Foundations of Chemical Engineering., 2012, 46, 2, 97-107.
[8] Patcharavorachot Y., Wasuleewan M., Assabumrungrat S. and Arpornwihanop A. Analysis of Hydrogen Production from Methane Autothermal Reformer With a Dual Catalyst Bed Configuration. Theoretical Foundations of Chemical Engineering., 2012, 46, 6, 658-665.

МЕТАНЫҢ С₂ КӨМІРСУТЕКТЕРІНЕ ТОТЫҒУ КОНВЕРСИЯСЫ

Д. Б. Абдухалықов, С. А. Тунғатарова, З. Т. Жексенбаева,
Т. С. Байжұманова, К. Қасымхан, М. Жұмабек, Е. Шайзада

«KazCatTech Damu» ЖШС,

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

Тірек сөздер: метан, этилен, катализдік тотығу, катализатор, тасымалдағыш, метанның булы оттекті тотығуы.

Аннотация. Жұмыста табиғи және синтетикалық цеолит тасымалдағышына отырғызылған К, Мп, Li негізіндегі төмен пайызды катализаторлардан этилен алу үшін метанның тотығу процесінде олардың активтілігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Метанның тотығу және БОК (булы оттекті конверсия) реакцияларына арналған ZSM-5+Al₂O₃, AlSi және табиғи цеолит тасымалдағыштарына отырғызылған биметалды катализатор құрамдарының активтіліктеріне зерттеу жүргізілді. Реакциялық қоспаға су буын қосумен және реакцияның біршама аз 700⁰С температурасында жүргізілген метанның тотығу реакциясында ең активті құрама болып, табиғи цеолитке отырғызылған 5 % К-Мп катализаторы табылды.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 23 – 28

SYNTHESIS OF NANOPOWDERS OF TiB₂ IN COMBUSTION MODE

G. A. Khuzhamurova, R. G. Abdulkarimova

Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: guldary25@mail.ru

Keywords: titanium boride, a self-propagating high-temperature synthesis (SHS), mechanochemical activation (MA).

Abstract. The aim of this investigation is synthesis of nanopowders of titanium diboride on based boron-containing mineral resources of the RK (borate ore of Inder deposit of RK) using self propagating high temperature (SHS) method with pre-mechano-chemical activation of components. The ores of Inder deposit are represented mainly by asharite, hydroboracite and ulexite. The average content of B₂O₃ in Inder ores makes up 15-27, 5%. In relation to the fact that borate ore of Inder deposit is distinguished by a considerable content of gypsum, the initial raw materials was concentrated, maximum content of boron oxide after concentration of ore made up 40 mass.%. SH-synthesis was carried out in the systems TiO₂+B₂O₃+Mg (where B₂O₃ in the composition of borate ore).

To produce refractory powder materials, the amount of titanium dioxide, borate ore, magnesium was varied in the course of experiments and calculated taking into account stoichiometry and possibilities of optimization of magnesium content in the initial mixture of components in order to increase reactivity in the reactions of magnesium thermal combustion. The effect of SHS medium (air, argon), the preliminary mechanical activation before SH synthesis on the phase composition of the synthesized nanopowders and macrokinetic characteristics of the combustion process was stated.

Nano-sized titanium boride powder was synthesized by self-propagating high temperature synthesis (SHS) with boron ore, titanium oxide, and magnesium. The general technological scheme of production of powders of SHS-products is distinguished by simplicity of apparatus, rapidity of the process and low power intensity. After combustion, the synthesized product was washed with 37.5 % HCl and distilled water.

The presence of high temperature phases- borides of titanium, oxide of magnesium and their spinels were determined in SHS products by X-ray phase analysis.

The microstructure of obtained materials was studied by the method of electron spectroscopy (SEM, EDAX).

The possibility using of borates of Inder deposit of the RK as a boron containing component for production of nano-sized powder materials by the method of self propagating high temperature synthesis was shown. Boron containing composite SHS-powders can be used as bioprotection in nuclear engineering, abrasive powders and pastes, refractory ceramic items. Ceramic materials obtained from such powders have high hardness, wear resistance, electrical and thermal conductivity, resistance to the action of melted metals.

УДК 544.46:665.75:662.7

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ TiB₂ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Г. А. Хужамурова, Р. Г. Абдулкаримова

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

Ключевые слова: борид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механохимическая активация (МА).

Аннотация. Целью данного исследования является получения порошка диборида титана на основе борсодержащего минерального сырья РК (боратовой руды Индерского месторождения РК) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с предварительной механохимической активацией

компонентов. Руды Индерского месторождения представлены в основном ашаритом, гидроборацитом и улескитом. Среднее содержание B_2O_3 в Индеровских рудах составляет 15-27,5%. В связи с тем, что боратовая руда Индерского месторождения отличается значительным содержанием гипса, проведено обогащение исходного сырья, максимальное содержание оксида бора после обогащения руды составило 40 масс.%. СВ-синтез проводили в системе $TiO_2+B_2O_3+Mg$ (где B_2O_3 в составе боратовой руды).

Для получения огнеупорных порошковых материалов количество диоксида титана, боратовой руды, магния меняли в ходе экспериментов и рассчитывали с учетом стехиометрии и возможности оптимизации содержания магния в исходной смеси компонентов для увеличения реакционной способности в реакции магнийтермического горения. Установлено влияние среды проведения СВС (воздух, аргон), предварительной механической активации до проведения СВ-синтеза на фазовый состав синтезированных нанопорошков и макрокинетические характеристики процесса горения.

Наноразмерный порошок бориды титана был синтезирован методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием боратовой руды, оксида титана и магния. Общая технологическая схема получения порошков СВС-продуктов отличается простотой аппаратного оформления, быстротой процесса и малой энергоемкостью. После СВ-синтеза продукт обработали 37,5 % HCl и дистиллированной водой.

Методом РФА в продуктах СВС определено присутствие высокотемпературных фаз – боридов титана, оксидов магния и их шпинелей.

Методом электронной спектроскопии (SEM, EDAX) исследована микроструктура полученных материалов.

Показана возможность использования боратов Индерского месторождения РК в качестве борсодержащего компонента при получении наноразмерных порошковых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Борсодержащие композитные СВС-порошки могут использоваться в качестве биозащиты в ядерной технике, абразивных порошков и паст, жаропрочных керамических изделий. Керамические материалы, получаемые из таких порошков, имеют высокую твердость, износостойкость, электро- и теплопроводность, стойкость к действию расплавленных металлов и др.

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является использование порошковых наноматериалов. TiB_2 является интерметаллическим соединением титана и бора, который имеет превосходные свойства, такие как высокая твердость (~25-35 GPa при комнатной температуре), высокая температура плавления (3225 °C), высокая теплопроводность (60-120 W/(m K)), высокая электрическая проводимость (~105 S/cm) [1]. Бориды и другие тугоплавкие соединения бора находят все более широкое применение в промышленности и технике. Порошок бориды титана применяют для изготовления жаропрочных, огнеупорных и износостойких сплавов и как основу для режущих высокотемпературных материалов, в керметах для ядерной техники, для изготовления чехлов термодержателей погружения, футеровки электролизеров в производстве алюминия, тиглей для плавок металлов, труб для перекачки расплавленных металлов; в инструментальной промышленности – как абразивный материал и как наполнитель в алмазных кругах и пастах для обработки различных материалов [2]. Создание новых материалов с различным комплексом свойств нового уровня качества на базе широко распространенного сырья, в том числе и техногенного, в настоящее время определяется задачами научно-технического прогресса. Одним из основных источников борных руд Казахстана являются месторождения боратов Индерского месторождения. Руды Индерского месторождения представлены в основном ашаритом, гидроборацитом и улескитом. Среднее содержание B_2O_3 в Индеровских рудах составляет 15-17 %, сосредоточено в гипсовых шляпах, реже встречаются и более богатые руды (22-27,5%). Запасы месторождения «Индер» пригодны для открытой добычи, хотя частично обводнены [6]. Это доступное сырье можно использовать для получения борсодержащих огнеупорных композиционных материалов [5].

Одним из эффективных методов синтеза бориды титана является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Общая технологическая схема получения порошков СВС-продуктов отличается простотой аппаратного оформления, быстротой процесса и малой энергоемкостью. В настоящее время СВС сформировался как крупное технологическое направление, способное решать комплекс задач по получению химических продуктов заданного состава. Исследование условий получения, закономерностей горения и механизма образования тугоплавких порошков контролируемого состава в режиме СВС с использованием борсодержащего сырья

имеет, безусловно, научное и практическое значение. Используемые в работе методы СВС и МХО относятся к новым перспективным нетрадиционным технологиям [3]. Механическая активация в мельницах является наиболее распространенной операцией в механохимии из-за простоты проведения эксперимента и в связи с тем, что мельница является одним из самых распространенных аппаратов, в которых осуществляется механическое воздействие на вещество. С применением предварительной механохимической активацией, уменьшаются размеры частиц порошков, повышается реакционная способность компонентов перед СВС [4].

Экспериментальная часть

СВС проводили в камере постоянного давления в атмосфере аргона при давлении 5 атм. Температура образца после инициирования процесса горения фиксировалась с помощью компьютера и специального программного обеспечения, которое в реальном времени считывает данные с вольфрам-рениевых термопар ВР5/20 с толщиной спая 200 мкм, для установки которых в образце просверливалось отверстие глубиной 6 мм и диаметром 2 мм. Предварительно механохимически активированные (5,7 мин) порошки TiO_2 , борной руды, Mg взвешивали на электронных весах CAS и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. СВС проходит по следующей реакции:



Перемешанный порошок помещали в высокотемпературный реактор и сжигали в атмосфере аргона при давлении 5 атм. Измерение температуры СВС процесса проводили термопарным способом. После СВ-синтеза порошок выщелачивали кислотой и промывали дистиллированной водой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового K_α -излучения в интервале $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$. Морфологию полученных образцов (SEM) изучали методом сканирующей электронной микроскопии (QUANTA 3D 200i, FEI, USA) electron.

Результаты и обсуждение

Закономерности горения в системе $TiO_2 + B_2O_3 + Mg$. Важным параметром СВС-систем, влияющим в итоге на качество синтезированного продукта является температура горения. Именно при максимальной температуре, развиваемой в СВС-системах происходит фазо- и структурообразование материала. Для СВС-систем характерно быстрое повышение температуры в зоне химических реакций с последующим охлаждением.

Для расчета температуры горения существует большое количество методик, в том числе и перенесенных в программное обеспечение современных компьютеров. В основе всех методов расчета положены основные законы термодинамики и физико-химические свойства синтезируемых продуктов. Для регистрации температур горения в исследуемой системе в современных работах применяются термопарные методики.

Профиль волны горения в системе $TiO_2 + B_2O_3 + Mg$ представлена на рисунке 1.

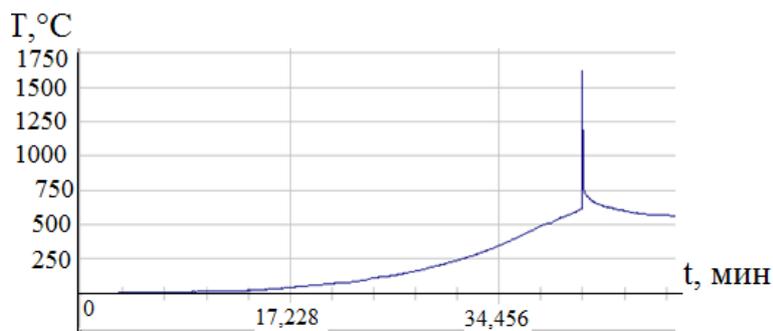


Рисунок 1 – Термограмма системы $TiO_2 + B_2O_3 + Mg$

Из рисунка 1 видно, что температура горения повышается до 1600°C. Время предварительной активации шихты также влияет на температуру горения, чем больше время активации, тем выше температура горения, следовательно, более полно проходят реакции в волне горения.

Ускорение химической реакции при механической активации обусловлено «накачкой» в реагирующие вещества дополнительной (избыточной) энергии, которая накапливается в образующихся структурных дефектах. Избыточная энергия уменьшает активационный барьер химической реакции. Влияние избыточной энергии на скорость реакции - кинетический фактор ускорения химической реакции.

Исследование фазового состава титансодержащих СВС-систем после прохождения процесса СВС.

Состав продукта после сжигания системы TiO₂+ B₂O₃+ Mg

TiO ₂ + B ₂ O ₃ + 5Mg (Mg % масс.)	Время МА, мин	Продукты								
		TiB ₂	TiB	Ca (TiO ₃)	MgO	TiO	CaB ₆	Ti (BO ₃)	Mg ₂ TiO ₄	CaS
	–	4,6	0	8,2	77,9	0	0	0	2,7	2,0
	5	15,6	15,4	57,9	0	11,0	0	0	0	0
	7	77,9	0	0	14,4	0	3,9	3,8	0	0

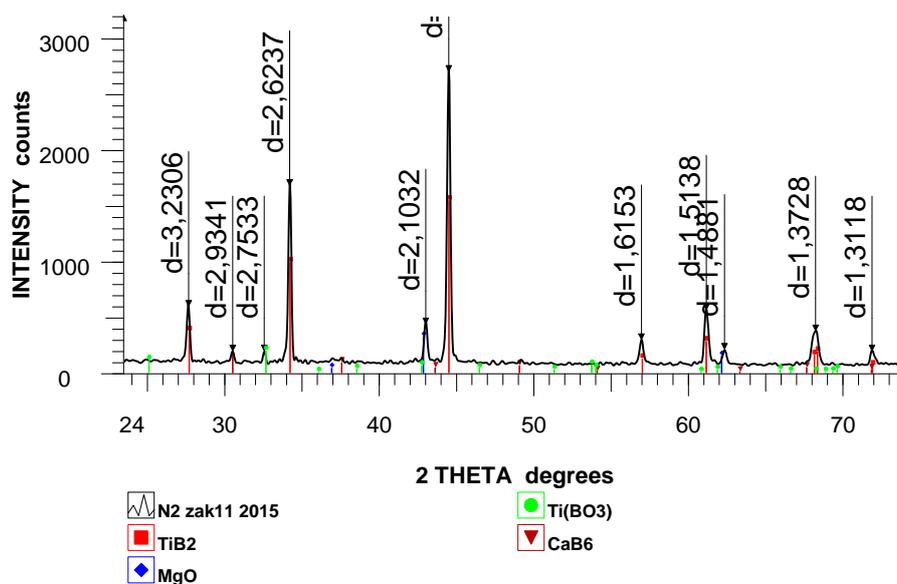


Рисунок 2 – Дифрактограмма системы TiO₂+ B₂O₃+ Mg (7 мин МА)

По результатам таблицы и дифрактограмме (рисунок 2) видно что при увеличении времени механохимической активацией увеличивается и процентное содержание исследуемого продукта диборида титана.

Из рисунка 3 можно сделать вывод, что предварительная механохимическая активация влияет не только на увеличения содержание TiB₂ в полученном порошке, но и на размеры частиц: размеры частиц TiB₂ составляет 224,4 нм. Комплексное использование МА и СВС дает возможность к получению ультрадисперсного порошка при использовании доступного сырья и перспективного метода СВС.

Таким образом показана возможность получение наноразмерного диборида титана в системе TiO₂+ B₂O₃(руда)+ Mg. Установлено влияние МА на выход и размеры частиц синтезируемого порошка диборида титана.

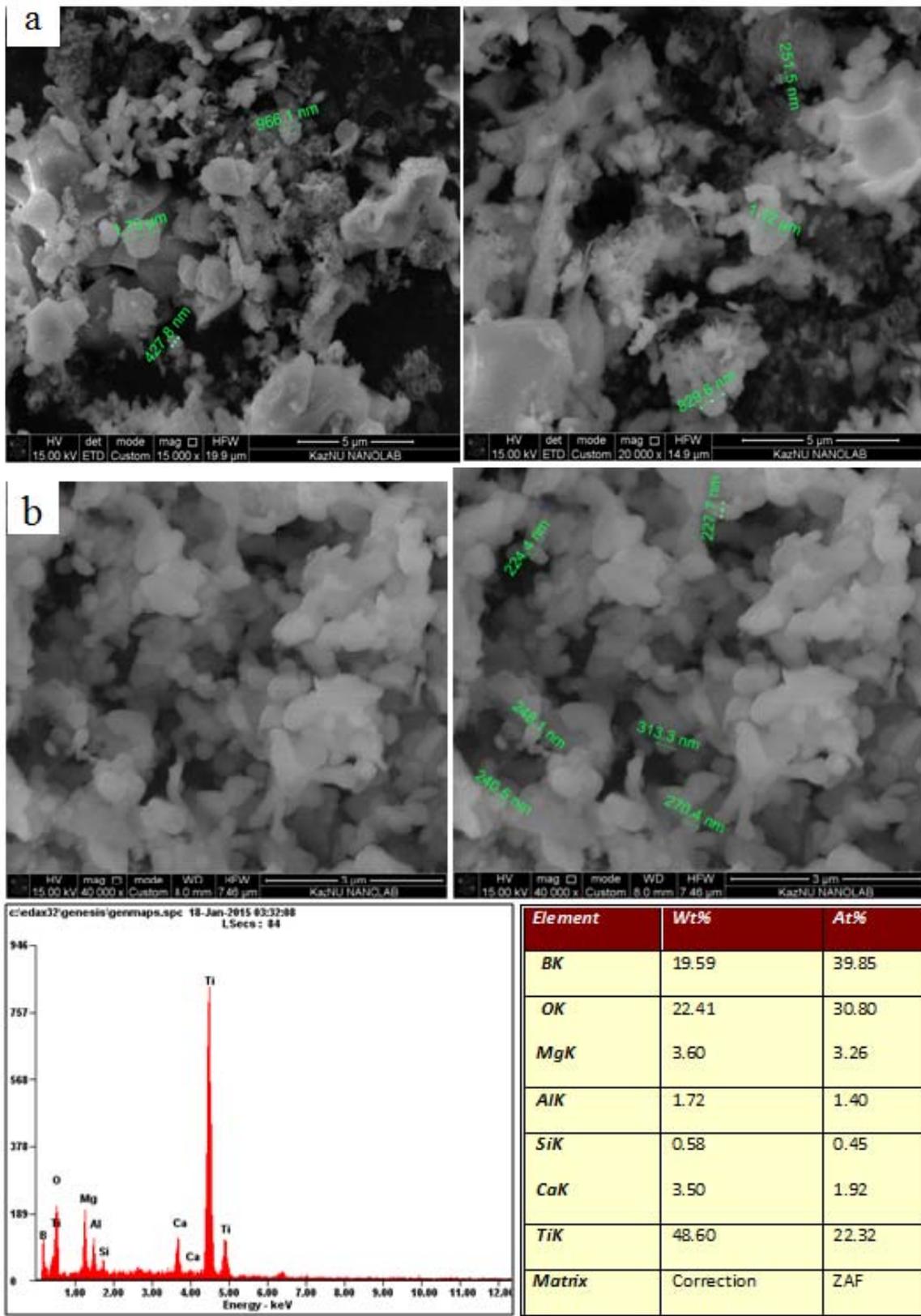


Рисунок 3 – Микроструктура продуктов СВС и элементный анализ (SEM) системы TiO₂+ B₂O₃+ Mg (а – без МА, б – 5 мин МА)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Narumon Chaichana, Napisorn Memongkol, Jessada Wannasin and Sutham Niyomwas. Synthesis of Nano-sized TiB_2 Powder by Self-Propagating High Temperature Synthesis // *CMU. J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 7(1). – P. 51.
- [2] Нечепуренко А.С. Бескислородные соединения бора - материалы нового поколения // Сб. науч. тр. – Екатеринбург, 2000. – Вып. 71. – С. 40-58.
- [3] Левашов Е.А., Рогачев А.С. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: МИССИС, 2011. – 377 с.
- [4] Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.
- [5] Абдулкаримова Р.Г., Милихат Б., Камунур К., Байсейтов Д., Кудьярова Н., Исагалиев А., Мансуров З.А. СВ-синтез композиционных материалов с использованием боратовой руды Индерского месторождения РК // «Горение и плазмохимия». – Алматы: Қазақ университеті, 2013. – Т. 11. – С. 190-199.
- [6] Abdulkarimova R.G., Suleimenova A.S., Mansurov Z.A., Abdulkarimova D.S., Self-propagating high temperature synthesis of composition materials using mineral raw materials // *Eurasian chemico-technological journal*. – 2011. – Vol. 13, N 3-4. – P. 169-175.

REFERENCES

- [1] Narumon Chaichana, Napisorn Memongkol, Jessada Wannasin and Sutham Niyomwas. Synthesis of Nano-sized TiB_2 Powder by Self-Propagating High Temperature Synthesis. *CMU. J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnology*, **2008**, 7(1), 51.
- [2] Nechepurenko A.S. Oxygen-free boron compounds - a new generation of materials. *Proc. Scientific tr.*, Moscow, **2000**, 40, 58 (in Russ.)
- [3] Levashov E.A., Rogachev A.S. Advanced materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. *M.: MRS*, **2011**, 377 (in Russ.)
- [4] Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*, **2006**, 75, № 3. 203-216. (in Russ.)
- [5] Abdulkarimova R.G., Milihat B., Kamunur K. Bayseytov D., Kudyarova N., Isagaliev A., Mansurov Z.A. CB-synthesis of composite materials using boron ore of Inder deposits of the RK. *J. Combustion and plasma chemistry*. Almaty: Kazakh University, **2013**, 11, 190-199. (in Russ.)
- [6] Abdulkarimova R.G., Suleimenova A.S., Mansurov Z.A., Abdulkarimova D.S. elf-propagating high temperature synthesis of composition materials using mineral raw materials. *Eurasian chemico-technological journal*. 13, № 3, 4, **2011**, 169-175.

TiB₂ НАНОҰНТАҚТАРЫН ЖАНУ РЕЖИМІНДЕ СИНТЕЗДЕУ

Г. А. Хужамурадова, Р. Г. Абдулкаримова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: титан бориді, өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (ӨЖС), механохимиялық активтеу (МА).

Аннотация. Осы зерттеудің мақсаты компоненттерді алдын ала механохимиялық активтеу көмегімен ҚР минералды бор құрамды шикізатын (ҚР Индер кенінің бор рудасы) пайдалана отырып, титан диборидінің ұнтағын өздігінен таралатын жоғары температуралы синтезбен алу. Индер кенінің рудасы негізінен ашарит, гидроборцит, улексит күйінде көрсетілген. Индер кеніндегі B_2O_3 орташа мөлшері 15-27,5% құрайды. Индер кенінің бор рудасы құрамында гипстің көп мөлшерде болуынан оны байыту жүргізілген, руданы байытқан соң бор оксидінің мөлшері максималды мәнге яғни 40 масс.% өсті. ӨЖ- синтез $TiO_2 + B_2O_3 + Mg$ (мұндағы B_2O_3 борат кенінің құрамында) жүйесінде жүргізілді.

Қиын балкитын ұнтақты материалдар алу үшін титан диоксиді, борат кені, магнийдің мөлшерін тәжірибе кезінде өзгертіп және магнийтермиялық жану реакциясында бастапқы қоспадағы компоненттердің реакцияға қабілеттілігін арттыру мақсатында магнийдің мөлшерін тиімді пайдалану менстехиометрияны есепке алу жүргізілді. ӨЖС жүргізілу ортасы (ауа, аргон) мен ӨЖ-синтезіне дейінгі алдын ала механикалық активтеудің синтезделген наноұнтақтар мен жану процесінің макрокинетикалық сипаттамаларына әсері анықталды.

Наноразмерлі титан боридінің ұнтағы (TiB_2) өздігінен таралатын жоғары температуралы синтезімен (ӨЖС) бор рудасы, титан оксиді және магний ұнтағын қолдану арқылы алынды. ӨЖС өнімдерінің ұнтақтарын алудың жалпы технологиялық сұлбасы құрылғандардың қарапайымдылығымен, процесстің тез өтуі және аз энергияның аз жұмсалыуымен ерекшеленеді. Жанудан кейін алынған өнім 37.5 % HCl және дистилденген сумен жуылды.

РФА әдісімен ӨЖС өнімдерінде жоғары температуралы фазалардың – титан бориді, магний оксиді мен оның шпинельдерінің болуы анықталды.

Электронды спектроскопия (SEM, EDAX) әдісімен алынған материалдардың микроқұрылымы зерттелді.

ҚР Индер кен орнының борат рудасын наноразмерлі ұнтақты материалдарды ӨЖС әдісімен алуға борқұрамды компонент ретінде қолдануға болатыны анықталды. Борқұрамды композиттік ӨЖС-ұнтақтар ядролық техникада биокорғаныс ретінде, абразивті ұнтақтар мен пасталар, қызуға берік керамикалық өнімдер ретінде қолданылады. Мұндай ұнтақтардан алынған керамикалық материалдар жоғары қаттылыққа, тозуға төзімді, электр және жылу өткізгіштікке, балқытылған металдардың әсеріне тұрақтылық қасиетке ие.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 29 – 34

**THERMOCATALYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES
ON Fe₂O₃-GLASS FIBER FABRICS CATALYSTS****G. T. Smagulova^{1,2}, N. G. Prikhodko¹, A. A. Zakhidov³, Z. A. Mansurov^{1,2}**¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,³University of Texas at Dallas, 800 W Campbell Rd, RL10, Richardson, TX 75080, USA.

E-mail: smagulova.gauhar@inbox.ru

Key words: carbon nanotubes, catalyst, glass, chemical vapor deposition.

Abstract. The article describes information about synthesis of carbon nanotubes using Fe₂O₃-glass fiber fabrics catalysts. The structure and properties of carbon nanotubes depends of catalyst composition and morphology. The goal was the creation of catalysts based on fiberglass. Fiberglass is used as a matrix for catalysts because of high chemical and mechanical indicators of properties. For the production of catalysts the method of self-propagating surface thermosynthesis (SST) was used. As a result, the metal oxide particles (10-50 nm) are formed on the surface of the glass fibers. Synthesis of carbon nanotubes was performed by CVD-method. Synthesis of carbon nanotubes is carried out from a mixture of helium, hydrogen and acetylene. The structure of the carbon nanotubes was investigated by scanning and transmission electron microscopy. Carbon nanotubes with diameters ranging from 9 to 25 nm were obtained. There is a small amount of amorphous carbon phase. A considerable amount spiral nanotubes with a diameter of 14-15 nm was obtained. By varying the composition of the active ingredient and its concentration different one dimensional nanomaterials structure can be grown. This fact is of interest in the context of the development of new catalytic systems, cheap, simple and easy to use, effective for the synthesis of carbon nanomaterials.

УДК 661.152.2

**ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
НА Fe₂O₃-СТЕКЛОТКАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ****Г. Т. Смагулова^{1,2}, Н. Г. Приходько¹, А. А. Захидов³, З. А. Мансуров^{1,2}**¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,³University of Texas at Dallas, 800 W Campbell Rd, RL10, Richardson, TX 75080.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, катализатор, стеклоткань, химическое парофазное осаждение.

Аннотация. В статье описаны результаты по синтезу углеродных нанотрубок с применением Fe₂O₃-стеклотканых катализаторов. Структура и свойства углеродных нанотрубок во многом зависит состава и морфологии катализатора. Целью работы было создание катализаторов на основе стеклоткани. Применение стеклоткани в качестве носителя для катализаторов обусловлено высокими показателями химических и механических свойств. Для изготовления катализаторов использовали метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ). В результате на поверхности стекловолокон образуются частицы оксидов металлов 10-50 нм. Синтез углеродных нанотрубок проводили методом CVD. Синтез углеродных нанотрубок проводили из смеси гелия, водорода и ацетилена. Структура полученных углеродных нанотрубок была исследована сканирующим и трансмиссионным электронными микроскопами. В результате синтеза были получены углеродные нанотрубки с диаметрами от 9 до 25 нм. Наблюдается небольшое содержание аморфной фазы углерода. Кроме того, в значительном количестве получены спиральные нанотрубки с

диаметром 14–15 нм. Варьируя составом активного компонента и его концентрацией, можно выращивать одномерные наноматериалы с различной структурой. Данный факт представляет интерес в контексте разработки новых каталитических систем, дешевых, простых и удобных в использовании, для эффективного синтеза углеродных наноматериалов.

Введение. Углеродные нанотрубки, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам были названы материалом будущего и вызвали необычайный всплеск исследований в области наноматериалов. Именно благодаря своим свойствам, углеродные нанотрубки (УНТ) находят применение в различных областях, такие как энергетика, биотехнология, микроэлектроника и др. [1, 2]. Одним из ведущих направлений в данной области, является создание композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок.

Структура и свойства углеродных нанотрубок зависят от многих факторов: исходные компоненты, состав и морфология катализатора, условия синтеза и др. [3, 4]. Нередко при синтезе углеродных нанотрубок катализатор представляет систему, состоящую из активной фазы и матрицы. В качестве матриц для катализатора используются кремниевые пластины [4], цеолиты [5], аэрогели, кварц, сапфир [6] и др. Выбор матрицы активной фазы катализатора, ее структура во многом определяют свойства конечного продукта. Создание новых каталитических систем, с различными вариациями активной фазы и матрицы, позволит синтезировать углеродные нанотрубки с различной морфологией и свойствами. В работе [7] авторы сообщают о синтезе углеродных нанотрубок и нановолокон на стеклотканях с палладием (1 и 2 %), выступающего в роли катализатора. Однако в работе [7] образцы требуют 3-х часовой обработки в среде N_2/H_2 при температуре 400 °С, а время роста углеродных наноматериалов составляет 2 часа.

Применение стеклоткани в качестве носителя для катализаторов обусловлено высокими показателями химических и механических свойств: устойчивостью к воздействию высоких температур, химической стойкостью, гибкостью и возможностью создания различных геометрических форм. Сферы и области применения катализаторов на основе стекловолокнистых тканых материалов включают каталитическую очистку газовых промышленных выхлопов; каталитическое азотирование сталей и сплавов, конверсию метана для получения синтез – газа и др.

Экспериментальная часть

Изготовление катализаторов на стеклотканях. При выборе катализаторов необходимо учитывать природу переходного металла. В ряду переходных металлов от Ti до Ni, по мере заполнения d-уровня электронами наблюдается уменьшение прочности связи M–C в алкильных и арильных производных этих металлов [8]. Образование относительно сильных химических связей металлов Ti, V, Cr с углеродом обуславливает их низкую каталитическую эффективность. Исходя из этого, в качестве активной фазы катализатора, был использован оксид железа (III).

Для разработки катализаторов в качестве носителя использовали Na-Si-стеклоткань марки КС-11-ЛА. Данный образец стеклоткани выдерживает температуру нагрева до 1200 °С без изменения своей структуры; уменьшение объема при термической обработке не превышает 3 %; устойчив к воздействию кислот и щелочей.

Для приготовления катализаторов образец стеклоткани размером 5 см² предварительно промывался в 5 мл изопропилового спирта, затем в 5 мл ацетона и высушивался при 100 °С. Затем, исходя из массы исходного образца стеклоткани пропитывали рассчитанным количеством водного раствора хлорида железа и глицина ($C_2H_5NO_2$), выступающий в роли восстановителя. Образец подсушивали в течение 30 минут на воздухе при температуре 100 °С. После чего образец катализатора помещали в муфельную печь, где выдерживался в течение 1 часа, при температуре 500-600 °С. Под воздействием высокой температуры протекает реакция:



Данный метод называется поверхностным самораспространяющимся термосинтезом (ПСТ) [9]. На рисунке 1а, б представлены снимки оптического микроскопа катализатора на стеклоткани с Fe_2O_3 с концентрацией 3 % масс. Для установления структуры получаемого оксида железа был проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов. На рисунке 1в представлена дифрактограмма для стеклоткани с Fe_2O_3 (3 % масс.).

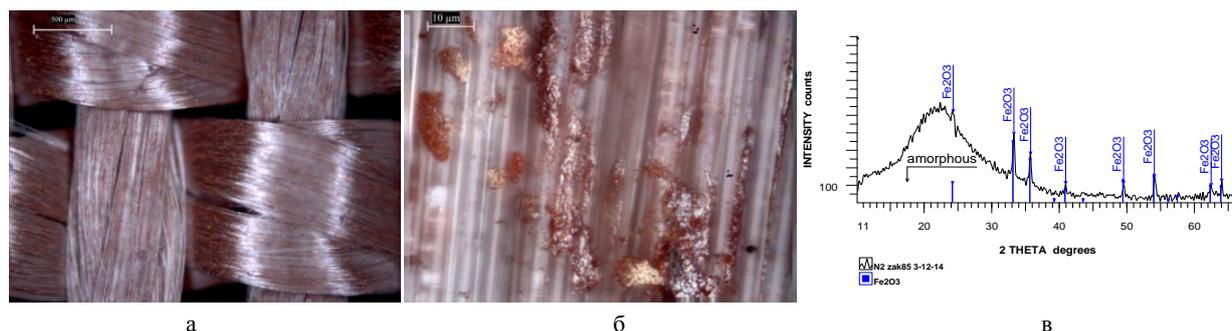


Рисунок 1 – а, б – снимки оптического микроскопа стеклоткани с Fe_2O_3 (3 % масс.);
в – дифрактограмма образца стеклоткани с Fe_2O_3 (3 % масс.)

В результате протекания реакции при ПСТ, происходит образование наночастиц с размерами от 10 до 50 нм [10].

Синтез углеродных нанотрубок на стеклотканях методом химического парофазного осаждения. Исследования, представленные в данной статье, являются продолжением работ, проводимых в NanoTechInstitute, University of Texas at Dallas (США) под руководством профессора Anvar A. Zakhidov [11], и работ проводимых в Институте проблем горения (г. Алматы, Казахстан).

Синтез углеродных нанотрубок проводили на установке для химического парофазного осаждения, состоящая из печи с тремя зонами нагрева и трубчатого кварцевого реактора. Расход газов: He – $650 \text{ см}^3/\text{мин}$, H_2 – $150 \text{ см}^3/\text{мин}$, C_2H_2 – $19,5 \text{ см}^3/\text{мин}$. Гелий в данном случае, выступает в качестве буферного и транспортного газа. Роль буферного газа, в процессе синтеза углеродных нанотрубок, до конца не ясна. В работе [4], авторы описывают влияние расхода гелия на структуру УНТ. Авторы считают, что изменение расхода гелия влияет на концентрацию продуктов термического разложения, на время их пребывания в реакционной зоне, а также влияет на тепловой и массообмен. В работе [12] авторы описывают влияние буферного газа на процесс образования фуллеренов, которые являются родственными структурами для углеродных нанотрубок. В данной работе [12], авторы предполагают, что роль буферного газа заключается в стабилизации активных радикалов, образующихся при разложении исходного углеродсодержащего компонента. Высокие расходы исходного газообразного углеводорода (ацетилен), приводит к образованию значительного количества аморфного углерода на катализаторе, что приводит к ухудшению свойств конечного продукта, кроме того на стенках реактора осажается аморфный углерод, являющийся центром «гибели» активных радикалов, что приводит к конкуренции между процессом синтеза углеродных нанотрубок и рекомбинации активных частиц на агрегированном аморфном углероде.

Влияние водорода на процесс синтеза углеродных нанотрубок при химическом парофазном осаждении также до конца не ясно. Как было отмечено ранее, в процессе синтеза углеродных нанотрубок образуется аморфный углерод, и для минимального его присутствия в продукте, применяют разбавление исходного углеводорода водородом [13]. Кроме того, водород восстанавливает оксидные катализаторы до чистых металлов.

При температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ацетилен легко вступает в реакции полимеризации и конденсации, при температуре выше $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ацетилен распадается с образованием углерода и водорода, и других продуктов. Исходя из этого, температура синтеза – $710 \text{ }^\circ\text{C}$, время синтеза – 20 мин.

Результаты и обсуждение

Полученные образцы углеродных нанотрубок были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (Zeiss-LEO Model 1530 Variable Pressure Field Effect Scanning Electron Microscope).

На рисунке 2 представлены СЭМ фотографии углеродных нанотрубок, выращенных на стеклоткани с Fe_2O_3 (2 % масс.)

На рисунке 3 представлены ПЭМ изображения для углеродных нанотрубок, синтезированных на стеклотканях с Fe_2O_3 (2 % масс.).

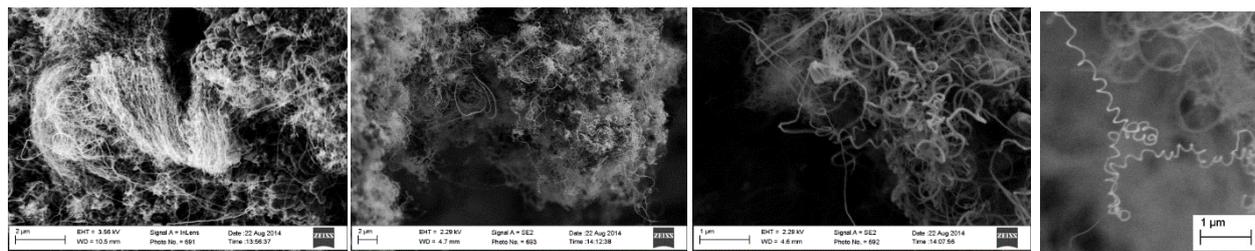


Рисунок 2 – СЭМ фотографии углеродных нанотрубок, выращенных на Fe_2O_3 – стеклотканном катализаторе (2 % масс.)

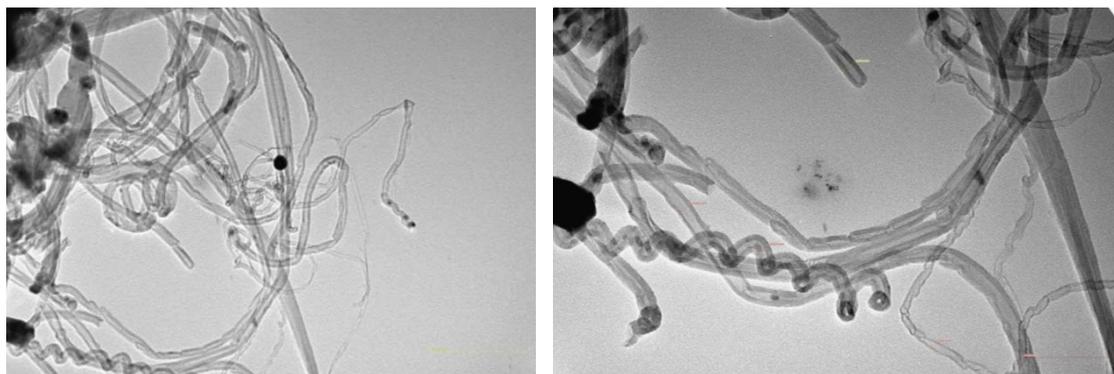


Рисунок 3 – ПЭМ изображения углеродных нанотрубок и нановолокон, выращенных на стеклоткани с Fe_2O_3 (2 % масс.)

Как видно из ПЭМ снимков, в результате синтеза были получены углеродные нанотрубки с диаметрами от 9 до 25 нм. Наблюдается небольшое содержание аморфной фазы углерода. Кроме того, в значительном количестве в образце содержатся спиральные нанотрубки с диаметром 14–15 нм.

В работе [14] авторы сообщают о синтезе спиральных углеродных нанотрубок на Ni–P–Cl кристалле. Возможная модель роста спиралевидных нанотрубок (рисунок 4) основана на теории «анизотропного осаждения углерода».

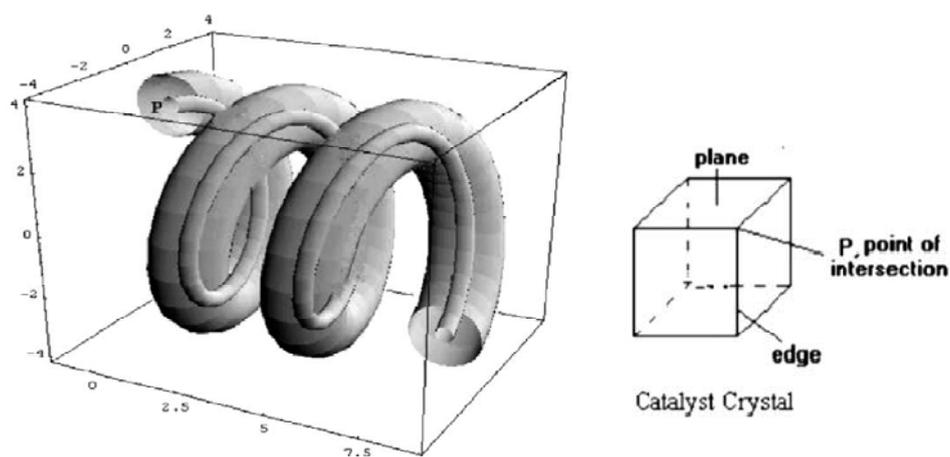


Рисунок 4 – 3 D-модель образования спиралевидных нанотрубок [14]

Согласно данной модели образование спиралей обусловлено разностью в скорости осаждения углерода на различных гранях наночастиц катализаторов. Можно отметить, что в настоящее время нет отработанной технологии синтеза спиралевидных углеродных нанотрубок с заданными параметрами структуры и свойства.

Заключение. Результаты проведенных экспериментов показали возможность использования стеклоткани, как матрицы для катализаторов в процессе синтеза углеродных нанотрубок методом

химического парофазного осаждения. Универсальность данных катализаторов обусловлена следующими факторами:

1. простота процесса нанесения активной фазы катализатора на поверхность стекловолокон, не требующих больших затрат и усилий;
2. возможность вариации активной фазы катализатора на стеклотканях;
3. стабильность стеклоткани, как матрицы для катализатора и способность принимать любые геометрические формы.

Варьируя составом активного компонента и его концентрацией, можно выращивать одномерные наноматериалы с различной структурой. В данной статье показано, что при использовании Fe_2O_3 – стеклотканного катализатора образуются спиралевидные многослойные углеродные нанотрубки диаметром 14-15 нм. Данный факт представляет интерес в контексте разработки новых каталитических систем, дешевых, простых и удобных в использовании, для эффективного синтеза углеродных наноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., A. Hart J. Carbon nanotubes: present and future commercial applications (Review) // *Science*. – 2013. – Vol. 339. – P. 535-550.
- [2] Baughman R.H., Zakhidov A.A., A. de Heer W. Carbon nanotubes – the route toward applications // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – P. 787-792.
- [3] Мансуров З.А. Шабанова Т.А., Мофа Н.Н. Синтез и технологии наноструктурированных материалов. – Уч. пос. Алматы: «Казак университети», 2012. – 318 с.
- [4] Huynh C.P., Hawkins S.C. Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 1105-1115.
- [5] Wei Zhao, Hyun Sung Kim, Hyung Tae Kim, Jianghong Gong and IkJin Kim. Synthesis and growth of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by CCVD using Fe-supported zeolite templates // *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2011. – Vol. 12, N. 4. – P. 392-397.
- [6] Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. Монография. – М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
- [7] Al-Haik M., Dai J., Garcia D., Chavez J., Taha M.R., Luhrs C., Phillips J. Novel growth of multiscale carbon nanofilaments on carbon and glass fibers // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* – 2009. – Vol. 1, N 2. – P. 1-6.
- [8] Ткач В.С., Сулов Д.С. Катализаторы на основе комплексов переходных металлов: актуальные проблемы и примеры их эффективного решения: Уч. пос. – Иркутск: ИГУ, 2011. – 148 с.
- [9] Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni/Glass Fiber Catalysts Prepared by “Solution-Combustion” Method // *Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 3, N 1. – P. 1-9.
- [10] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Carbon dioxide reforming of methane over Co-Ni Catalysts // *Chemical Engineering Transactions*. – 2011. – Vol. 25. – P. 63-68.
- [11] Zhang M., Fang S., Zakhidov A.A., Lee S.B., Aliev A.E., Williams, C.D., Atkinson K.R., Baughman R.H. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets // *Science*. – 2005. – Vol. 309. – P. 1215-1219.
- [12] Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // *Успехи физических наук*. – 1997. – Т. 167, № 7. – С. 760-774.
- [13] Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. 48, № 10. – С. 12-20.
- [14] Lau K.T., Lu M., Hui D. Coiled carbon nanotubes: Synthesis and their potential applications in advanced composite structures // *Composites(Part B)*. – 2006. – Vol. 37. – P. 437-448.

REFERENCES

- [1] De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., A. Hart J. Carbon nanotubes: present and future commercial applications (Review) // *Science*, **2013**, Vol. 339, 535-550.
- [2] Baughman R.H., Zakhidov A.A., A. de Heer W. Carbon nanotubes – the route toward applications // *Science*, **2002**, Vol. 297, 787-792.
- [3] Mansurov Z.A. Shabanova T.A., Mofa N.N. Synthesis and technologies of nanostructured materials. Textbook. Almaty: «Kazakuniversity», 2012. 318 p. (in Russ.).
- [4] Huynh C.P., Hawkins S.C. Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests. *Carbon*, **2010**, Vol. 48, 1105-1115.
- [5] Wei Zhao, Hyun Sung Kim, Hyung Tae Kim, Jianghong Gong and IkJin Kim. Synthesis and growth of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by CCVD using Fe-supported zeolite templates. *Journal of Ceramic Processing Research*, **2011**, Vol. 12, N 4, 392-397.
- [6] Tkachev A.G., Zolotukhin I.V. Apparatus and methods for the synthesis of solid-state nanostructures. Monograph. M.: Mechanical Engineering, 2007. 316 p. (in Russ.)

- [7] Al-Haik M., Dai J., Garcia D., Chavez J., Taha M.R., Luhrs C., Phillips J. Novel growth of multiscale carbon nano filaments on carbon and glass fibers. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **2009**, Vol. 1, N 2, 1-6.
- [8] Tkach V.S., Suslov D.S. Catalysts based on transition metal complexes: actual problems and examples of their effective decisions. Textbook. Irkutsk: ISU, 2011. 148 p. (in Russ.).
- [9] Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z. Nanosized Co-Ni/Glass Fiber Catalysts Prepared by "Solution-Combustion" Method. *Nanoscience and Nanotechnology*, **2013**, Vol. 3, N 1, 1-9.
- [10] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Carbon dioxide reforming of methane over Co-Ni Catalysts. *Chemical Engineering Transactions*, **2011**, Vol. 25, 63-68.
- [11] Zhang M., Fang S., Zakhidov A.A., Lee S.B., Aliev A.E., Williams, C.D., Atkinson K.R., Baughman R.H. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science*, **2005**, Vol. 309, 1215-1219.
- [12] Lozovik Y.Ye., Popov A.M. Formation and growth of carbon nanostructures – fullerenes, nanoparticles, nanotubes and cones. *Advances in Physical Sciences*, **1997**, Vol. 167, N 7, 760-774 (in Russ.).
- [13] Rakov E.G. Pyrolytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Russian Chemical Journal*, **2004**, Vol. 48, N 10, 12-20 (in Russ.).
- [14] Lau K.T., Lu M., Hui D. Coiled carbon nanotubes: Synthesis and their potential applications in advanced composite structures. *Composites (Part B)*, **2006**, Vol. 37, 437-448.

Fe₂O₃-ШЫНЫТАЛШЫҚТЫ МАТАЛАР НЕГІЗІНДЕ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА КӨМІРТЕК НАНОТҮТІКШЕЛЕРДІ ТЕРМОКАТАЛИТИКАЛЫҚ СИНТЕЗІ

Г. Т. Смағұлова^{1,2}, Н. Г. Приходько¹, А. А. Захидов³, З. А. Мансұров^{1,2}

¹Жану проблемаларының институты, Алматы, Қазақстан,

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

³University of Texas at Dallas, 800 W Campbell Rd, RL10, Richardson, TX 75080

Тірек сөздер: көміртекті нанотүтікшілері, катализатор, шыныталшықты маталар, химиялық буфазалық тұндыру.

Аннотация. Берілген мақалада Fe₂O₃-шыныматалы катализаторын қолдана отырып, көміртекті нанотүтікшелер алу жұмысының нәтижелері көрсетілген. Көміртекті нанотүтікшелердің құрылымы мен қасиеттері көбінесе катализатордың морфологиясына және құрамына тәуелді болып келеді. Жұмыстың мақсаты ретінде шыныматалы катализатор жасау болып табылады. Шыныматаларды катализаторлардың негізі ретінде пайдалануы, олардың жоғары деңгейлік химиялық және механикалық қасиеттеріне байланысты. Катализатор дайындау үшін беттің өздігінен таралу термосинтезі әдісі қолданылды. Нәтижесінде шынымата бетінде 10-50 нм металл бөлшектері түзіледі. Көміртекті нанотүтікшелер синтезі CVD әдісімен жасалды. Көміртекті нанотүтікшелердің синтезигелий, сутегі және ацетилен қоспасынан жасалынды. Алынған көміртекті нанотүтікшелер құрылымы сканерлеуші және трансмиссионды электрондық микроскоп көмегімен зерттелді. Синтез нәтижесінде диаметрі 9-25 нм аралығында көміртекті нанотүтікшелер алынды. Аз мөлшерде аморфты көмір фазасы бар екендігі байқалды. Сонымен қатар, айтарлықтай мөлшерде диаметрі 14-15 нм спиралді нанотүтікшелер бар екендігі анықталды. Белсенді компоненттің құрамы мен концентрациясын өзгерте отырып, әртүрлі құрылымды бірөлшемді наноматериал алуға болады. Алынған нәтижелер бойынша тиімді көміртекті наноматериалдар синтезі үшін қолдануға ыңғайлы, қарапайым, арзан жаңа каталитикалық жүйелер жасауға болатындығын көруге болады.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 35 – 41

**INFLUENCE OF ULTRASONIC TREATMENT OF CHARGE
ON THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL COMBUSTION
SYSTEM OF QUARTZ-CALCIUM****Zh. Zh. Sabaev, S. S. Sadykov, A. Ye. Bakkara, N. N. Mofa**

The Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

E-mail: bakkara_ayagoz@mail.ru

Key words: mechanochemical treatment, ultrasonic treatment, SH-synthesis, quartz, calcite, technological burning, composite

Abstract. This paper considers the optimal conditions of ultrasonic processing of raw materials. The starting material is processed to produce a technological mode of combustion (SH-synthesis) of high-quality composite. In this paper conducted research on the SH-synthesis of ceramics. UST is set to ensure receipt of raw material (quartz, calcite) in a highly active state, which allow purposefully regulate Ultrasonication treatment (UST) quartz and calcite conducted in an aqueous medium. Modifying additives in UST calcite and quartz were butanol - C_4H_9OH , glycerol (trihydric alcohol - $C_3H_5(OH)_3$) and urea-CO $(NH_2)_2$. Thermokinetic characteristics of the combustion process. UST conducted for 10, 20 and 40 minutes at a weight ratio of powder to water volume of 1/10. It was revealed that after sonication quartz synthesis products Al_3O_4 phase content increases and particularly when the UST in the aqueous medium containing glycerol. It is shown that after the UST quartz calcite for 40 minutes in a 10% aqueous solution of butanol using it SHS charge leads to substantially complete combustion reactions implementation quartz and significant use of aluminum. In the process of synthesis of ternary compounds are formed: gehlenite - $Ca_2Al((AlSi)O_7)$; grassi - $CaAl_4O_7$. Combustion products studied system after processing the mixture of quartz and calcite in an aqueous solution of 10% urea and paravollastonit appears to 6% - $Al_{2.144}O_{3.2}$. Use of organic additives, modifiers UST shown in their impact on the efficiency in the process of formation of the synthesis of various compounds based on silicon and calcium. The results of studies on the UST quartz and calcite minerals showed the effectiveness of such treatment of the raw material for subsequent use in preparing the composite material through the combustion process. The important fact is individual selection of the most effective modes of UST for the raw materials used.

УДК 666.3/7

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ШИХТЫ
НА РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ
СИСТЕМЫ КВАРЦ-КАЛЬЦИТ****Ж. Ж. Сабаев, Б. С. Садыков, А. Е. Баққара, Н. Н. Мофа**

Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: Механохимическая обработка, ультразвуковая обработка, СВ-синтез, кварц, кальцит, технологическое горение, композит

Аннотация. В работе рассматриваются оптимальные условия ультразвуковой обработки сырья. Исходный материал обрабатывается для получения в режиме технологического горения (СВ-синтез) высококачественного композита. В настоящей работе проводились исследования по СВ-синтезу керамики. Установлены режимы УЗО, обеспечивающие получение сырьевого материала (кварц, кальцит) в высокоактивном состоянии, которые позволяют целенаправленно регулировать термокинетические характеристики процесса

горения. Ультразвуковая обработка (УЗО) кварца и кальцита проводилась в водной среде. Модифицирующими добавками при УЗО кварца и кальцита служили бутанол – C_4H_9OH , глицерин (трехатомный спирт – $C_3H_5(OH)_3$) и мочевины- $CO(NH_2)_2$. УЗО проводилась в течение 10, 20 и 40 минут при соотношении массы порошка к объему воды 1/10. Выявлено, что после ультразвуковой обработки кварца в продуктах синтеза увеличивается содержание фазы Al_3O_4 и, особенно после УЗО в водной среде, содержащей глицерин. Показано, что после УЗО кварца с кальцитом в течение 40 минут в 10% водном растворе бутанола использование его в СВС-шихте приводит к практически полной реализации в реакциях горения кварца и значительному использованию алюминия. В процессе синтеза образуются тройные соединения: геленит - $Ca_2Al((AlSi)O_7)$; грассит - $CaAl_4O_7$. В продуктах горения исследуемой системы после обработки смеси кварца и кальцита в 10% водном растворе мочевины появляется параволластонит и до 6% - $Al_{2,144}O_{3,2}$. Использование органических добавок-модификаторов при УЗО показало эффективность их воздействия на формирование в процессе синтеза различных соединений на основе кремния и кальция. Результаты проведенных исследований по УЗО кварцевых минералов и кальцита показали эффективность такой обработки сырьевого материала для последующего его использования при получении композиционных материалов в режиме технологического горения. Важным фактом является индивидуальный подбор наиболее эффективных режимов УЗО для используемых сырьевых материалов.

В последние годы использованию предварительно активированного сырья для последующего технологического горения уделяется большое внимание. Одним из эффективных способов воздействия и регулирования уровня активности системы является механохимическая обработка (МХО) порошковых систем, позволяющая изменять их степень дисперсности, дефектность и формировать высокоактивные образования на поверхности частиц наноконпозиционного строения [1]. В конечном итоге при механохимической обработке изменяется состояние, структура твердого тела и в целом меняются свойства минерала, в частности его реакционная способность [2]. Для активации и модифицирования сырья привлекается также ультразвуковая обработка (УЗО) в воде, способствующая существенному изменению дисперсности и структуры поверхностного слоя частиц [3]. Необходимо установить взаимосвязь структурных изменений при УЗО порошковых материалов с термокинетическими характеристиками последующего процесса синтеза, в частности технологического горения, чтобы достаточно эффективно управлять структуро-, фазо- и порообразованием при синтезе композиционных материалов. Исходными компонентами служит минеральное сырье, в частности кварциты и кальциты (карбонат кальция).

Материалы и методика экспериментов

В настоящей работе проводились исследования по СВ-синтезу керамики на основе системы кварц-кальцит-алюминий и влиянию на развитие процесса СВС предварительной ультразвуковой обработки (УЗО). УЗО кварца и кальцита проводилась в водной среде. Электроакустическим излучателем служили пьезоэлектрические резонансно настроенный преобразователь с частотой 40 кГц и мощностью 50 W [4]. Ультразвуковая обработка проводилась в течение 10, 20 и 40 минут при соотношении массы порошка к объему воды 1/10. В качестве восстановителя использовался алюминий марки АПВ в стехиометрическом соотношении как по отношению к кварцу, так и к кальциту.

Модифицирующими добавками при УЗО кварца и кальцита служили бутанол – C_4H_9OH , глицерин (трехатомный спирт – $C_3H_5(OH)_3$) и мочевины- $CO(NH_2)_2$, УЗО проводилась в водной среде при содержании до 10% растворимой модифицирующей добавки. После УЗО активированные порошки в стехиометрическом соотношении с восстановителем прессовались в цилиндрические образцы с диаметром 20 мм и высотой 20-25 мм. Образцы формовались на лабораторном прессе марки «Carver» при усилении 8 т. Последующее технологическое горение проводилось в муфельной печи с заданной температурой $900^{\circ}C$. Температура горения измерялась пирометрическим термометром марки «RaytekRaynger 3i». Измерения температуры образца проводились на протяжении всего процесса СВС.

Результаты и обсуждение

По результатам измерения температуры горения в процессе СВС строились термограммы. По термограммам определялась максимальная температура, которая является одной из основных

характеристик процесса горения. На рисунке 1 приведены термограммы горения систем, содержащих кварц в исходном состоянии и после ультразвуковой обработки в воде. Максимальная температура горения системы с кварцем в исходном состоянии не превышает 1200°C. После УЗ-обработки кварца температура повышается до 1300-1400°C в зависимости от времени УЗО, но при этом несколько повышается индукционный период зажигания образца. Интенсивный процесс горения начинается после 30–40 секунд прогрева образца в печи до температуры 800°C.

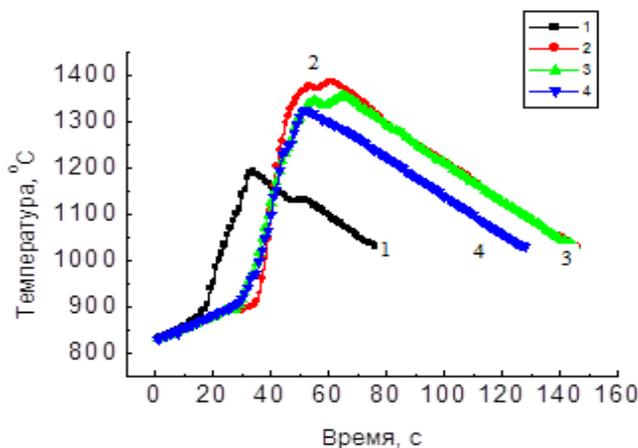


Рисунок 1 – Термограмма горения для системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$) с не активированным кварцем (1) и после УЗО в воде в течение 10 (2), 20 (3) и 40 минут (4)

При рассмотрении системы, содержащей помимо кварца еще и кальцит (мрамор) в соотношении 70:30, включая также алюминий в стехиометрическом соотношении, как по отношению кварца, так и кальциту, развитие процесса синтеза изменяется существенным образом. Карбонат кальция при нагревании разлагается на CaO и на CO : CO создает восстановительную атмосферу, а CaO может взаимодействовать с алюминием. Присутствие кальцита приводит к увеличению индукционного периода зажигания системы и снижению скорости горения. Термограммы горения системы, содержащей как кварц, так и кальцит отражают тот факт, что как на стадии зажигания смеси, так и на стадии завершения процесса (за максимумом температуры) горения в образце протекает множество процессов фазообразования как экзотермического, так и эндотермического характера.

На рисунке 2 приведены термограммы горения систем, содержащих SiO_2 : CaCO_3 в соотношении 70:30 как в исходном состоянии, так и после УЗО. Из рисунка видно, что после 10 минут УЗО температура горения системы стала существенно выше по сравнению с образцом в исходном

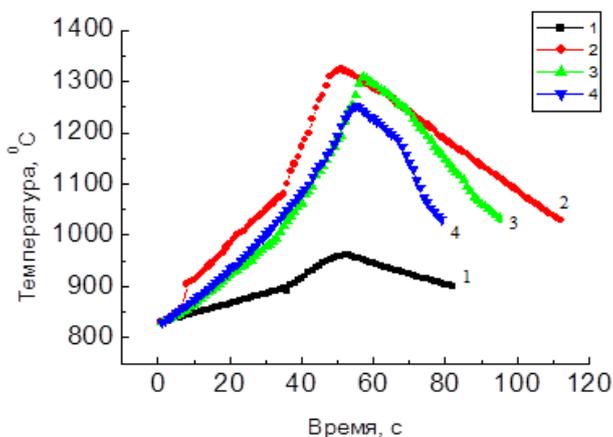
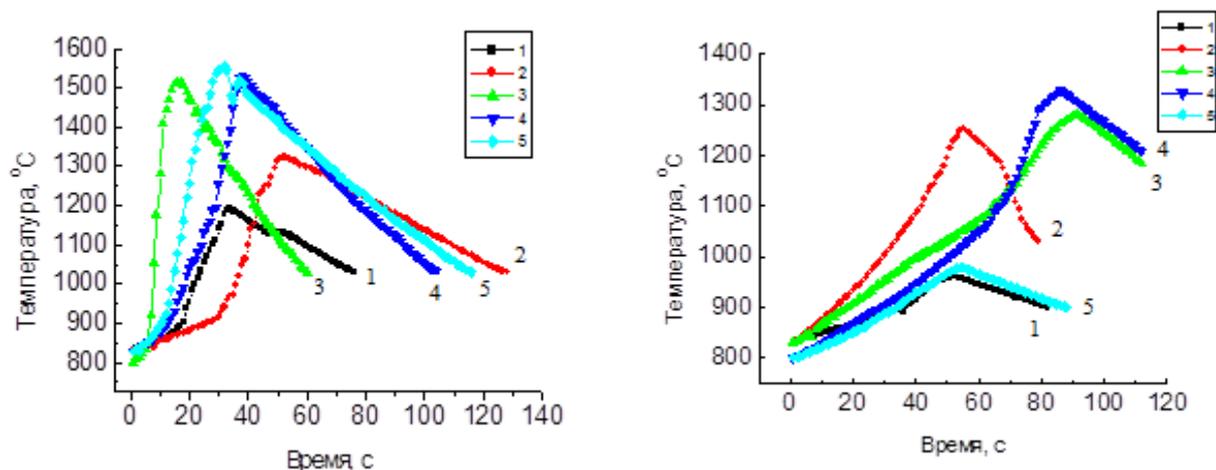


Рисунок 2 – Термограмма горения для системы (SiO_2 70% + CaCO_3 30% + 37,5% Al) с не активированным кварцем и кальцитом (1) в соотношении 70:30 и после УЗО в воде в течение 10 (2), 20 (3) и 40 минут (4)

состоянии используемых компонент, что свидетельствует об ее высокой степени активности. После 20 и 40 минут УЗО наблюдается некоторое понижение температуры горения, что не связано со снижением активности системы, а с развитием кроме экзотермических реакций, также эндотермических процессов, которые на себя забирают часть тепла.

Последующие эксперименты по модифицированию кварца и кальцита при УЗО проводились в течение 40 минут. После УЗО кварца в 10% водном растворе бутанола индукционный период зажигания системы ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$) после 40 минут УЗО резко снижается (рисунок 3а). Это обусловлена тем, что при разложении бутанола в процессе УЗО образуются свободные радикалы, которые насыщают поверхность частиц. В результате повышается скорость и максимальная температура горения до 1510°C . Скорость горения после 40 минут УЗО кварца равна 31 град/сек, в то время как для не активированной смеси составляет только 7,89 град/сек. На рисунке также представлены термограммы горения образцов с кварцем после УЗО в 10% водном растворе глицерина в течение 40 минут. Максимальная температура горения образцов 1550°C , т.е. модифицирование глицерином повышает термичность процесса и обеспечивает стабильное горение по всему фронту. Следовательно, глицерин является хорошим модификатором и активизирует процесс горения. После УЗО кварца в водном растворе мочевины активность процесса горения повышается еще больше, температура достаточно высокая и очень продолжительный весь процесс горения. Это говорит о том, что все процессы фазообразования в этом случае должны быть более завершенными.



а б

Рисунок 3 – Термограмма горения для системы: а - ($\text{SiO}_2 + 37,5\% \text{ Al}$), б- ($\text{SiO}_2 70\% + \text{CaCO}_3 30\% + \text{Al}$) с не активированным кварцем и кальцитом (1) в соотношении 70:30 и после УЗО в воде (2) и в 10% водных растворах бутанола (3), глицерина (4) и мочевины (5) в течение 40 минут

При рассмотрении термограмм горения кварца с кальцитом в соотношении 70:30 после УЗО в 10% водных растворах бутанола (рисунок 3б) видно, что здесь скорость горения составляет 4,45 град/сек. При этом повышается температура горения и продолжительность периода до максимума температуры горения, т.е. период активной части горения. Вероятно, в этом случае происходит более полное разложение CaCO_3 . В результате СВ-синтеза также возможно образование соединений между SiO_2 , CaO и Al_2O_3 с получением муллита, псевдоволлостанита, геленита и других соединений. Эти реакции эндотермические и поэтому приводят к снижению скорости и температуры горения. При УЗО с глицерином на поверхности частиц кварца и кальцита возможно образование множества очаговых зон для реакции с алюминием. Термограммы горения кварца с кальцитом в соотношении 70:30 после УЗО в 10% водном растворе мочевины, представленные на рисунке 3б показали, что использование при УЗО кварца этой модифицирующей добавки, снижает скорость и температуру горения СВС-образцов. И максимальная температура горения не превышает 990°C . Возможно, это связано с разложением не только карбоната кальция, но и органических модифицирующих добавок. Мочевина разлагается на биурет, а в присутствии паров воды возможен полный гидролиз с образованием NH_3 и CO_2 . Затем идет окисление аммиака, что также

влияет на температуру и скорость реакций в системе. Газообразование в процессе синтеза приводит к формированию пористой структуры образцов.

Таким образом, результаты проведенных исследований закономерностей технологического горения систем, содержащих смесь ($\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$) с соотношением составляющих компонент 70:30 показали, что присутствие кальцита приводит к увеличению индукционного периода зажигания системы и снижению скорости горения, что связано с разложением карбоната кальция с образованием оксида кальция, оксида или диоксида углерода. После УЗО смеси ($\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$) в присутствии модификаторов наблюдается существенное изменение термокинетических характеристик процесса горения, значения которых зависят от вида модифицирующей добавки.

Результаты СВ-синтеза исследуемых систем, прежде всего, определяются формированием фазового состава синтезируемого материала. Для не активированной системы, содержащей кварц в стехиометрическом соотношении к алюминию, в продуктах горения кроме корунда и кремния обнаружен муллит- $\text{Al}_{4,56}\text{Si}_{1,44}\text{O}_{9,72}$ и Al_3O_4 (таблица 1).

Таблица 1 – Фазовый состав продуктов горения образцов ($\text{SiO}_2+37,5\%\text{Al}$) в зависимости от условий предварительной УЗО кварца

Фазы	Содержание фаз, %			
	Образцы			
	1	2	3	4
Al_2O_3	46,4	61,4	61,1	69,7
Si	12,9	23,8	23,6	21,2
SiO_2 -Quartz	22,7	2,5	3,7	1,6
Al	12,2	0,9	1,1	
$\text{Al}_{4,56}\text{Si}_{1,44}\text{O}_{9,72}$ -Mullite	1,8	3,1	3,2	1,4
Al_3O_4	4,0	8,3	7,3	6,1

Состав образцов: 1 – SiO_2 исх., 2 – SiO_2 , 40 мин УЗО (H_2O); 3 – SiO_2 , 40 мин УЗО ($\text{H}_2\text{O} + 10\% (\text{NH}_2)_2\text{CO}$); 4 – SiO_2 , 40 мин УЗО ($\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$).

Из таблицы видно, что после ультразвуковой обработки кварца в продуктах синтеза увеличивается содержание фазы Al_3O_4 и, особенно после УЗО в водной среде, содержащей глицерин.

При горении системы кварц+кальцит+алюминий в продуктах реакции остается много непрореагировавшего кварца и алюминия (таблица 2). После УЗО кварца с кальцитом в течение 40 минут в 10% водном растворе бутанола использование его в СВС-шихте приводит к практически полной реализации в реакциях горения кварца и значительному использованию алюминия (остаток алюминия 10,4%). В процессе синтеза образуются тройные соединения такие как, геленит- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ и грассит - CaAl_4O_7 (таблица 2). В продуктах горения исследуемой системы после

Таблица 2 – Состав продуктов горения образцов ($\text{SiO}_2+\text{CaCO}_3+\text{Al}$) в зависимости от вида модификатора в течении 40 минут

Фазы	Содержание фаз, %		
	Образцы		
	1	2	3
SiO_2 -Quartz	48,1	0,6	23,6
Al_2O_3	5,1	39,1	15,4
Si	4,4	19,8	16,7
Al	34,3	10,4	22,6
CaSiO_3 -Parawollastonite			15,7
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$	8,1	12,8	
$\text{Al}_{2,144}\text{O}_{3,2}$			6,0
CaAl_4O_7		17,3	

Состав образцов: 1 – ($\text{SiO}_2 70\% + \text{CaCO}_3 30\%$) исх.; 2 – ($\text{SiO}_2 70\% + \text{CaCO}_3 30\%$), УЗО($\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$); 3 – ($\text{SiO}_2 70\% + \text{CaCO}_3 30\%$), УЗО($\text{H}_2\text{O} + 10\% (\text{NH}_2)_2\text{CO}$).

обработки смеси кварца и кальцита в 10% водном растворе мочевины появляется параволластонит (15,6%) и до 6% $-Al_{2.144}O_{3.2}$, т.е. нестехиометрического оксида алюминия.

Таким образом, предварительная ультразвуковая обработка способствует более полной реализации исходных компонент в процессе СВ-синтеза. Использование органических добавок-модификаторов при УЗО показало эффективность их воздействия на формирование в процессе синтеза различных соединений на основе кремния и кальция.

Заключение. Основные результаты проведенных исследований сводятся к следующему.

1. Показано, что УЗО природных минералов, используемых в качестве компонентов шихтовой смеси для СВ-синтеза композиционных систем, способствует, изменению кинетических характеристик процесса горения: снижению индукционного периода зажигания и повышению скорости горения. Изменение температуры горения носит сложный характер, что обусловлено активацией как экзотермических реакций (окислительно-восстановительные), так и эндотермических (разложение карбоната и гидратных соединений, образование сложных соединений типа геленита, грассита, параволластонита и пр.).

2. Получено, что присутствие в шихтовой смеси карбоната кальция приводит к снижению скорости горения и температуры на стадии постпроцессов, что обусловлено разложением карбоната кальция с образованием оксида кальция, оксида или диоксида углерода, которые также вступают в реакции фазообразования. Предварительная УЗО активизирует процесс распада карбоната кальция, позволяет изменять кинетику процесса и обеспечить практически полную реализацию исходных компонентов шихты.

3. Получено, что УЗО кварца и кальцита в присутствии различных углерод- и азотсодержащих модифицирующих добавок обеспечивает снижение индукционного периода, повышение скорости и температуры горения при последующем СВС за счет участия модифицирующих добавок в реакциях и способствует максимальному образованию корунда, алюмосиликатных и кальциевых силикатных соединений. Установлено, что в зависимости от условий УЗ-обработки изменяется фазовый состав образцов.

Результаты проведенных исследований по ультразвуковой обработке кварцевых минералов и кальцита показали эффективность такой обработки сырьевого материала для последующего его использования при получении композиционных материалов в режиме технологического горения. Важным фактом является индивидуальный подбор наиболее эффективных режимов УЗО для используемых сырьевых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mansurov Z.A., Mofa N.N. The role of nanostructured microadditives in controlling the process of technological combustion of metal-oxide systems: synthesis of nanocomposition ceramics // Proc. Fifth International Symposium «Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena». – Sochi: Russia, October 1-6, 2012. – P. 447-453.
- [2] Хайнике Т. Трибохимия. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
- [3] Абрамов О.В., Харбенко И.Г., Швегла Ш. Ультразвуковая обработка материалов. – М.: Машиностроение, 1984. – 243.
- [4] Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Сабаев Ж.Ж. Ультразвуковая обработка волластонита и получение СВС-композиционных систем // Сборник трудов III международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов». – Алматы: Казак университеті, 2014. – С. 18-20.

REFERENCES

- [1] Mansurov Z.A., Mofa N.N. The role of nanostructured microadditives in controlling the process of technological combustion of metal-oxide systems: synthesis of nanocomposition ceramics. *Proc. Fifth International Symposium «Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena»*. Sochi, Russia, **2012**, pp. 447-453. (in Eng.).
- [2] Hajnike T. *Tribochemistry*. Moscow: Mir, **1987**. 584 p. (in Russ.).
- [3] Abramov O.V., Harbenko I.G., Shveгла Sh. *Ultrasonic processing of materials*. Moscow: Mashinostroenie, **1984**. 243 p. (in Russ.).
- [4] Mansurov Z.A., Mofa N.N., Sadykov B.S., SabaevZh.Zh. Ultrasonic treatment of wollastonite and getting SHS composite systems // Proceedings of the III International Conference "Modern Problems of condensed matter physics, nanotechnology and nanomaterials", *Kazakh university, Almaty*, **2014**.18-20 pp. (in Russ.).

**КВАРЦ-КАЛЬЦИТ ЖҮЙЕСІНІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЖАНУЫНА
БАСТАПҚЫ ШИХТАНЫ УЛЬТРАДЫБЫСПЕН ӨНДЕУДІҢ ӘСЕРІ****Ж. Ж. Сабаев, Б. С. Садыков, А. Е. Баққара, Н. Н. Мофа**

Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: механохимиялық өңдеу, ультрадыбысты өңдеу, ӨЖ-синтез, кварц, кальцит, технологиялық жану, композит.

Аннотация. Берілген мақалада шикізатты ультрадыбыстық өңдеудің тиімді жағдайы қарастырылған. Бастапқы материалды технологиялық жану режимінде (ӨЖ-синтез) жоғары сапалы композит алу үшін өңделді. Берілген жұмыста керамиканың ӨЖ-синтезі зерттелді. Керамикалық композиттерді алу кезінде болатын фазалық ауысу және жану үдерісінің термокинетикалық сипаттамаларын мақсатты түрде басқара алатын, бастапқы шикізаттың белсенділігін арттыратын ультрадыбысты өңдеу жағдайы анықталды. УДӨ кезінде модифицирлеуші қосынды ретінде бутанол – C_4H_9OH , глицерин (үшатомды спирті – $C_3H_5(OH)_3$) және мочевины- $CO(NH_2)_2$ қолданылды. УДӨ 10,20 және 40 минут уақыты аралығында ұнтақтың суға 1/10 қатынасында жүргізілді. Кварцты УДӨ кейін синтез өнімі құрамында Al_3O_4 фазасы мөлшері, әсіресе құрамында глицерин бар су ортасында көбейетіндігі белгілі болды. ӨЖС-шихтасында 40 минут 10% су ерітіндісінде УДӨ кварцпен кальцит қоспасын қолдану, жану реакциясында кварц пен алюминий толығымен жұмсалатындығы көрсетілген. Синтез үдерісінде үштік қосылыстар пайда болады: геленит – $Ca_2Al((AlSi)O_7)$; грассит – $CaAl_4O_7$. 10% мочевинының су ерітіндісінде кварц және кальцит қоспасын өңдегеннен кейін зерттелген жүйенің жану өнімдерінде параволластонит және 6%-ға дейін – $Al_{2.144}O_{3.2}$ түзілетіндігі көрсетілген. УДӨ кезінде органикалық қосынды-модификатор қолдану кремний мен кальцит негізіндегі түрлі қосылыстар синтезіне тиімді әсер ететіндігі анықталды. Кварц минералдары мен кальцитті УДӨ бойынша жүргізілген зерттеулер нәтижелері технологиялық жану режимінде композитті материал алу үшін қолдануға бастапқы материалды өңдеудің тиімділігі көрсетілді. Қолданылатын әрбір шикізат үшін жеке дара УДӨ режимін таңдау маңызды болып табылады.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 42 – 46

KINETICS AND MECHANISM OF DISSOLUTION OF SILVER

E. Zh. Tuleshova¹, A. B. Bayeshov², A. K. Bayeshova³, G. T. Sarbayeva¹, U. A. Abduvaliyeva²

¹H. A. Yassavi Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan,

²JSC, D. V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,

³Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Key words: electrochemistry, silver, polarization curves, «cathode-anode», «anode-cathode».

Abstract. In this paper electrochemical behaviour of silver electrode in sodium nitrite solution was studied. The nature of electrode process was investigated by taking potentiodynamic curves in a different condition. The obtained researches results were showed that during anodic polarization silver is dissolved by forming silver's hydroxide and oxide, which is restored to metallic silver in a few stages during cathode polarization. The influence of speed of potential's involute, temperature and concentration of sodium nitrate's solution on process of anodic polarization of silver electrode were studied. According to the Galyus's methodology number of transfer of silver's ions and coefficient of ions' diffusion, heterogeneous constant of speed of electrochemical processes were expected, and also energy of activating by temperature-kinetic method. It is shown that the sizes of reaction's order is equal to 0,77 and energies of activating is equal to 16,85 kilojoules/mol.

ӘӨЖ 541.13

КҮМІСТІҢ ЕРУ КИНЕТИКАСЫ МЕН МЕХАНИЗМІ

Э. Ж. Тулешова¹, Ә. Б. Баешов², А. Қ. Баешова³, Г. Т. Сарбаева¹, У. А. Абдувалиева²

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

² «Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,

³ Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: электрохимия, күміс, поляризациялық қисық, «катод-анод», «анод-катод».

Аннотация. Жұмыста күміс электродының натрий нитраты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті зерттелінді. Натрий нитраты ерітіндісінде күміс электродында жүретін электродтық процестердің табиғаты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісімен түрлі жағдайларда зерттелді. Зерттеу нәтижелері анодтық поляризация кезінде металдың күміс гидроксиді және оксидін түзе еритіндігін, ал катодтық бағытта түзілген оксидтердің металдық күміске дейін тотықсыздану процесі бірнеше саты арқылы жүретіндігі көрсетілді. Күмістің анодты поляризациялық қисықтарына потенциал беру жылдамдығының, натрий нитраты ерітіндісінің концентрациясы мен температурасының әсері зерттеліп, реакция реті, Галнос әдістемесі бойынша тасымалдау мен иондардың диффузиялану коэффициенттері, электрохимиялық процестердің жылдамдықтарының гетерогенді константалары және температуралық-кинетикалық әдіс арқылы активтену энергиясы есептелді. $\lg i - \lg C$ логарифмдік тәуелділігі келтірілді. Реакция ретінің мәні 0,77-ге, ал активтену энергиясы – 16,85 кДж/моль-ге тең екендігі белгіленді. Күмістің еруі диффузиялық режимде жүретіндігі анықталды.

Кіріспе. Айнымалы тоқпен поляризациялағанда көптеген металдардың жаңаша электрерігіштік қасиеттері байқалады. Әсіресе, металдың еру жылдамдығы оны тұрақты тоқпен анодты поляризациялау кезіндегіден едәуір артуы немесе керісінше төмендеуі мүмкін. Сондай-ақ, айнымалы және тұрақты тоқпен поляризациялаған жағдайларда бөлінетін иондардың тотығу дәрежесінде де айырмашылықтар байқалады.

Электрерігіштік процесіне айнаымалы тоқтың түрі де әсерін тигізеді. Алдыңғы зерттеулерге сүйенсек [1-3], екінші электрод ретінде винтильдік қасиеті бар металды қолдану синусоидалы тоқтың формасының өзгеруіне әсер етіп, жүйеде күрделі тоқтың қалыптасуына мүмкіндік жасайды.

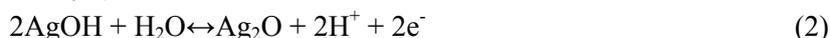
Жұмыстың мақсаты. Жұмыста натрий нитраты ерітіндісіндегі күмістің электрохимиялық қасиеттерін потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарды түсіру арқылы зерттеу нәтижелері келтірілген.

Алынған нәтижелерді талқылау

Циклдік поляризациялық қисықтардың табиғаты қышқыл ерітінділеріндегі қисықтарға қарағанда ерекшелену. Потенциал бағытын анодтық аймаққа бағыттағанда екі тоқ максимумы байқалады. Бірінші максимум металдың тотығып, күміс гидроксидінің түзілуіне сәйкес келеді (1-сурет, 1 қисық, «а» максимум). Бұл жағдайда ақ тұнба түзіледі:



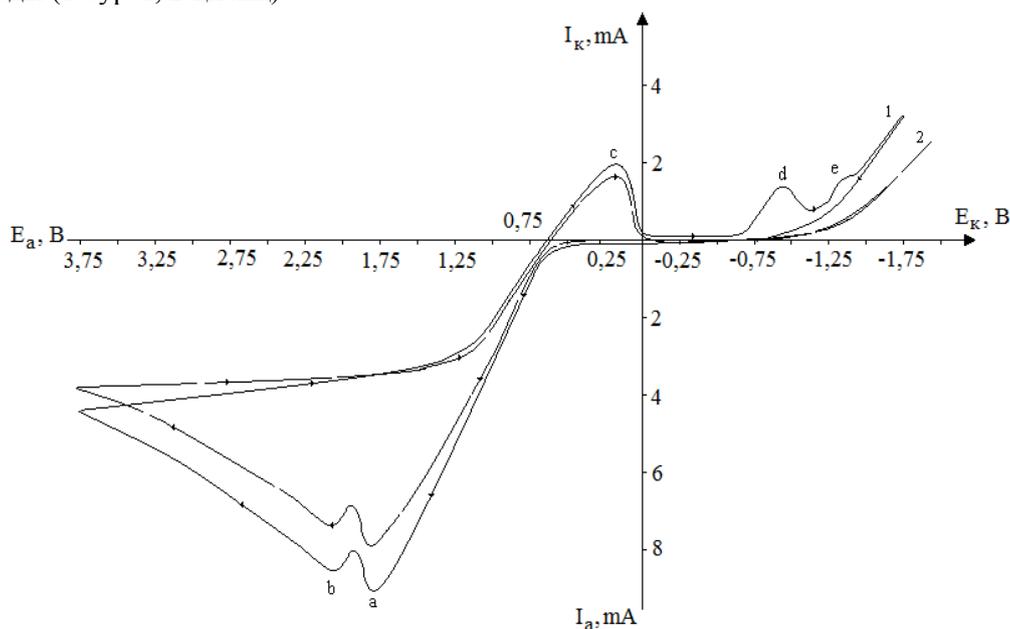
Күміс гидроксиді тұрақсыз қосылыс. Анодты поляризация кезінде ол күміс оксидіне дейін тотығады (1-сурет, 1 қисық, «в» максимум).



Потенциалды әрі қарай оң аймаққа ығыстырғанда полярограммадағы тоқ максимумының мәні төмендейді. Күмістің еруі толығымен тежеліп, оттегінің бөлінуі байқалмайды, яғни, электрод транспассивті жағдайда болады. Шамасы, күміс оксиді бетінде оттегі жоғары аса кернеулікпен бөлінеді.

Потенциал бағытын катодты аймаққа өзгерткенде (+0,5В ... -1,0В) металл бетіндегі оксидтік қабаттың қайта тотықсыздануына байланысты толқындар байқалады (1-сурет, 1 қисық, «с» және «d» максимумдары). Суретте көрсетілген «е» максимумы металдық күміске дейін тотықсыздану процесінің жүруін дәлелдейді. Әрі қарай «минус» 1,5В және одан да жоғары потенциалдарда сутегінің бөлінуі байқалады.

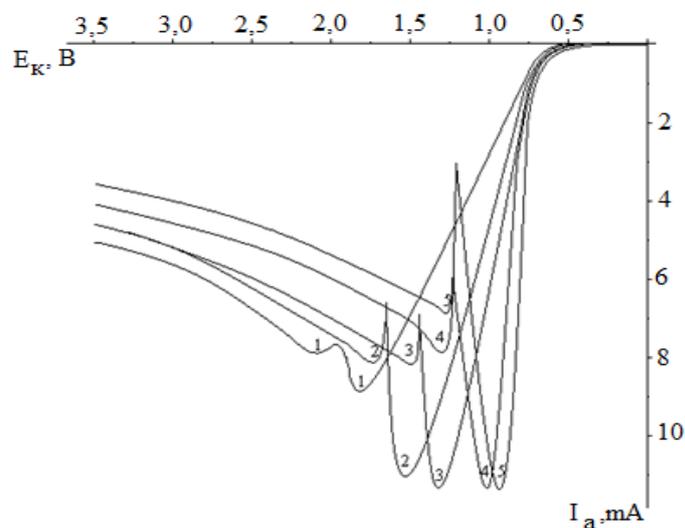
Катодты-анодты поляризациялық қисықтарды түсіру кезінде, катод бағытында полярограммада тек сутегі газының бөліну тоғы ғана тіркеледі. Күміс электроды потенциалын катодтан анодқа қарай ығыстырғанда, полярограммада металдық оксид пленкаларын түзе тотығу толқындары қайталады (1-сурет, 2-қисық).



$C = 0,5$ моль/л, $V = 10$ мВ/с

1-сурет – Натрий нитраты ерітіндісіндегі циклды анодты-катодтық (1) және катодты-анодтық (2) потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар

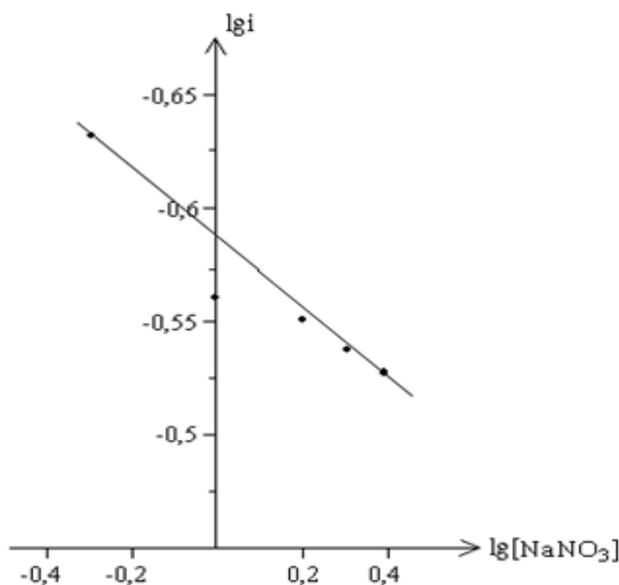
Күмістің еру жылдамдығы ерітінді концентрациясына біршама тәуелді. Натрий нитратының концентрациясының артуымен металдың тотығу тоқ максимумдарының мәні теріс потенциалдар аймағына ығысады (2-сурет). Электрод беті күміс оксидінің қабатымен қапталады.



$V = 10 \text{ мВ/с}$, $[\text{NaNO}_3]$, M: 1- 0,5; 2 – 1,0; 3- 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5

2-сурет – Натрий нитратының әртүрлі концентрацияларында түсірілген күмістің анодты поляризациялық қисықтары

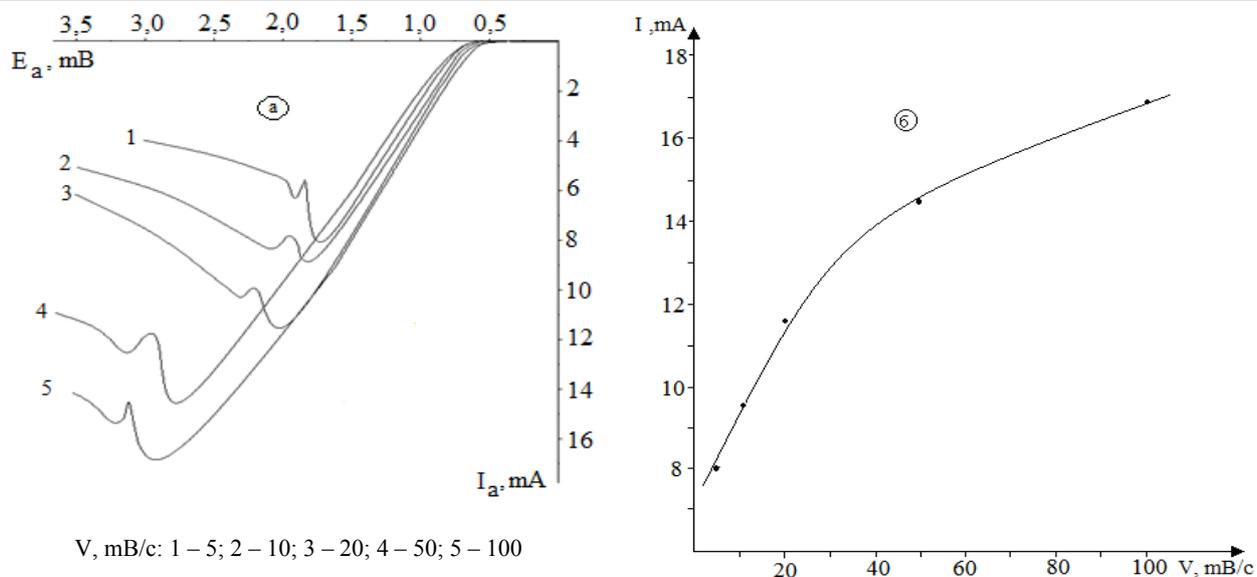
$\lg i - \lg C$ логарифмдік тәуелділігі – түзу сызықты заңдылықпен өседі (3-сурет). Бұл тәуелділік бойынша күмістің тотығу реакциясының реті анықталды, оның мәні 0,77-ге тең.



3-сурет – Ерітінді концентрациясы мен тоқ максимумы арасындағы логарифмдік тәуелділік

Потенциал беру жылдамдығын 5-100 мВ/с аралығында өзгерту арқылы натрий нитраты ерітіндісінде күмістің тотығуының анодты қисықтары алынды (4-сурет). Полярограммадағы мәндерге сәйкес, тотығу тоқтарының максимумдары потенциал жылдамдығының артуымен жоғарылайды. Бұл күмістің тотығуының диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

Галюс әдістемесі бойынша [4] тасымалдау мен иондардың диффузиялану коэффициенттерінің мәндері, электрохимиялық процестердің жылдамдықтарының гетерогенді константалары анықталды (кесте).

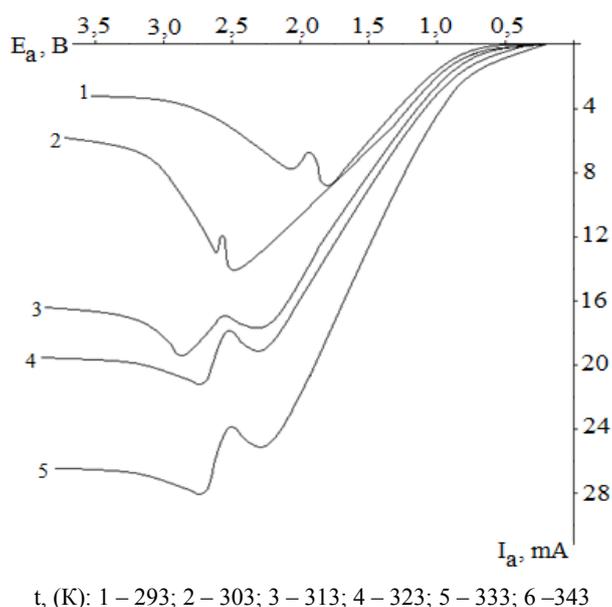


4-сурет – 0,5 М натрий нитраты ерітіндісіндегі әртүрлі потенциал жылдамдықтарындағы күмістің анодты поляризациялық қисықтары (а) және олардың тотығу тоғының максимумдарының потенциал беру жылдамдықтарына тәуелділігі (б)

Күміс тотығуының кинетикалық параметрлері

α	$D, \text{cm}^2/\text{c}$	$K_s, \text{cm}/\text{c}$
Бірінші саты үшін		
1,09	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$
Екінші саты үшін		
0,011	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Ерітінді температурасының артуымен тоқ максимумының жоғарылауы заңды құбылыс (5-сурет). Температуралық-кинетикалық әдіспен есептелген активтену энергиясының мәні 16,85 кДж/моль-ге тең. Бұл электрохимиялық процестің диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.



5-сурет – Ерітіндінің әртүрлі температураларындағы күмістің анодты поляризациялық қисықтары

Қорыта айтқанда, күміс электродының электрохимиялық қасиеті натрий нитраты ерітіндісінде анодты қасиеті потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі арқылы зерттелінді. Электродта жүретін реакциялардың механизмдері туралы жорамалдар жасалды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Баяшов А., Баяшова А.К., Электрохимические способы получения неорганических веществ. – Германия: Lambert, Academic Publishing, 2012. – 72 с.
- [2] Абжалов Б.С., Баяшова А., Мамырбекова А. Поведение висмута в серноокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Вестник КазНУ. Серия хим. – 2004. – № 1(33). – С. 91-93.
- [3] Койшиева Г.Ж., Баяшов А.Б. Исследование электрохимического поведения сплава меди с оловом (бронзы) при поляризации нестационарным током в серноокислых растворах // Тр. 1-го межд. форума «Актуальные проблемы современной науки». – Естественные науки. – Ч. 8: Физическая химия. – Самара, 2005. – С. 91-95.
- [4] Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.

REFERENCES

- [1] Bayeshov A.B., Bayeshov A.K. *Electrochemical methods for the preparation of inorganic substances*. Germany: Lambert, Academic Publishing, **2012**, 72 p. (in Russ).
- [2] Abzhalov B., Bayeshov A.B., Mamyrbekova A. The behavior of bismuth in sulfuric acid solution at a polarization by industrial alternating current. *Almaty. Bulletin of KazNU*. **2004**, 1. 91-93 (in Russ).
- [3] Koishieva G., Bayeshov A.B. Investigation of the electrochemical behavior of the alloy of copper and tin (bronze) at the current time-dependent polarization in sulfuric acid solutions. *Proc. 1st Int. Forum "Actual problems of modern science," Science*, p. 8, Physical chemistry. Samara, **2005**, 8. 91-95 (in Russ).
- [4] Galys Z. *Theoretical Foundations of electrochemical analysis*. M.: Mir, **1974**. 552 (in Russ).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ СЕРЕБРА

Э. Ж. Тулешова¹, А. Б. Баяшов², А. К. Баяшова³, Г. Т. Сарбаева¹, У. А. Абдувалиева²

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

²АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В.Сокольского», Алматы, Казахстан,

³Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: электрохимия, серебро, поляризационная кривая, «катод-анод», «анод-катод».

Аннотация. В работе рассмотрены электрохимические свойства серебряного электрода. Изучена природа электродных процессов, происходящих на серебряном электроде в растворе нитрата натрия снятием потенциодинамических поляризационных кривых в различных условиях. Результаты полученных исследований показали, что при анодной поляризации металл растворяется образуя гидроксиды и оксиды серебра, которые при катодной поляризации восстанавливаются до металлического серебра в несколько ступеней. Исследовано влияние скорости развертки потенциала, температуры и концентрации раствора нитрата натрия на процесс анодной поляризации серебряного электрода. По методике Галюса рассчитаны число переноса ионов серебра и коэффициент диффузии ионов, гетерогенная константа скорости электрохимических процессов, а также энергия активации по температурно-кинетическому методу. Показано, что величины порядка реакции и энергии активации равны 0,77 и 16,85 кДж/моль, соответственно. Установлено, что растворение серебра протекает в диффузионном режиме.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

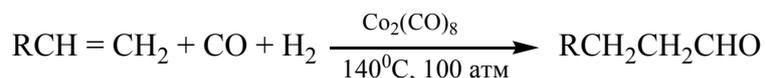
Volume 2, Number 410 (2015), 47 – 53

**EFFECTIVENESS OF THE USING OF PROTONIC ACIDS
AS PROMOTERS OF METAL COMPLEX CATALYSTS
OF OLEFINS HYDROETHOXYCARBONYLATION REACTION****Kh. A. Suerbaev¹, G. Zh. Zhaksylykova¹, N. O. Appazov², A. M. Kalen¹, M. K. Kayrgaliev¹**¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,²The Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, Kazakhstan**Keywords:** octene-1, decene-1, Reppe hydroethoxycarbonylation, tetrakis(triphenylphosphine) palladium, Bronsted acids.**Abstract.** The aim of the work was to investigate a effectiveness of using a number of protonic acids as promoter (P) of the catalytic system Pd (PPh₃)₄-PPh₃-P (P-different Bronsted acids) in the hydroethoxycarbonylation reaction of octen-1 and decen-1. It was established that the reaction proceeds with formation a mixture of linear and branched reaction products. Investigated Bronsted acids on effectiveness of their using as promoter (P) of the catalytic system placed in next order: TsOH>H₂SO₄>HCl>CF₃COOH>CCl₃COOH. The most high catalytic activity has the system of Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH. Hydroethoxycarbonylation of octen-1 in the presence of the system Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH proceed with 79,7% yield of a mixture of the isomeric products (65,5% ethylic ether of pelarmonic acid and 14,4% ethylic ether of 2- metylkaprylic acid); hydroethoxycarbonylation of decen-1 in the presence of the system proceed with 70,6% yield of a mixture of the isomeric products (52,4% ethylic ether of undecylic acid and 18,2% ethylic ether of 2- metylkaprynic acid). The using of TsOH as a promoter in the investigated carbonylation reactions improves the selectivity on a linear reaction product of the process.

УДК 547.596+547.271+661.731.9

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ
В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ
ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ****Х. А. Суэрбаев¹, Г. Ж. Жаксылыкова¹, Н. О. Аппазов², А. М. Кален¹, М. К. Кайыргалиев¹**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,²Кызылординский государственный университет им. Кorkyt ата, Кызылорда, Казахстан**Ключевые слова:** октен-1, децен-1, гидроэтоксикарбонилирование по Реппе, тетраакис(трифенилфосфин)палладий, кислоты Бренстеда.**Аннотация.** Целью работы является исследование эффективности применения ряда протонных кислот в качестве промотора (P) каталитической системы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-P в реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1 и децена-1. Установлено, что реакция протекает с образованием смеси продуктов линейного и разветвленного строения. По эффективности использования в качестве промотора изученные Бренстедовские кислоты располагаются в ряд: TsOH>H₂SO₄>HCl>CF₃COOH>CCl₃COOH. Наиболее высокую каталитическую активность проявляет система Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH. При использовании последней гидроэтоксикарбонилирование октена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 79,7% (65,5% этилового эфира пеларгоновой кислот и 14,4% этилового эфира 2-метилкаприловой кислоты), а гидроэтоксикарбонилирование децена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 70,6% (52,4% этилового эфира ундециловой кислоты и 18,2% этилового эфира 2-метилкаприновой кислоты). Применение TsOH в качестве промотора повышает региоселективность процесса по линейному продукту.

Введение. В настоящее время металлокомплексный катализ активно внедряется в лабораторном и промышленном органическом синтезе. На металлокомплексные катализаторы возлагаются большие надежды в решении важных проблем, касающихся экономии сырья и энергии при осуществлении многих промышленных процессов органического синтеза [1, 2]. Началом зарождения промышленного органического синтеза с применением гомогенного металлокомплексного катализа можно считать работы О. Релена (1938 г.) по синтезу альдегидов (оксосинтез) путем взаимодействия алкенов с синтез-газом (СО, Н₂) в присутствии карбонильных комплексов палладия в качестве катализатора.



Другим мощным толчком к развитию промышленного органического синтеза с применением металлокомплексных катализаторов явились работы другого немецкого химика В. Реппе (синтез Реппе). Синтез Реппе включает большое количество разнообразных реакции карбонилирования алкенов и алкинов монооксидом углерода. На основе реакции карбонилирования органических соединений монооксидом углерода в присутствии металлокомплексных катализаторов развита мощная отрасль нефтехимической промышленности, производящая миллионы тонн альдегидов, кетонов, спиртов, карбоновых кислот и их различных производных.

Среди всего многообразия реакции карбонилирования заметное место занимает реакция гидроалкоксикарбонилирования олефинов с монооксидом углерода и спиртами [1]. Это реакция открывает возможность синтеза в одну стадию сложных эфиров из дешевого исходного сырья – олефинов, монооксида углерода и спиртов. Сложные эфиры карбоновых кислот используются в качестве растворителей, компонентов лекарственных препаратов, для получения синтетических смазочных материалов, ингибиторов коррозии и парфюмерных препаратов [3, 4].

Наиболее перспективными катализаторами реакций гидроалкоксикарбонилирования олефинов являются комплексы палладия [2, 5, 6]. Свойства палладия-комплексобразователя вытекает из его электронного строения: благодаря сбалансированному сочетанию донорных и акцепторных свойств Pd⁰ и Pd²⁺ эти комплексобразователи сравнительно легко вступают во взаимодействие с участниками реакции, СО и алкенами с образованием интермедиатов, обладающих достаточной реакционной способностью для дальнейшего продолжения каталитических циклов.

В то же время реализация подобных предпосылок требует модифицирования Pd-содержащих катализаторов внешними промоторами [6-9]. Различают два типа этих промоторов. К первому типу промоторов относятся свободные (не входящие во внутреннюю координационную сферу) лиганды донорно-акцепторно характера, которые играют в основном стабилизирующую роль. Наиболее типичным примером таких лигандов являются фосфины (чаще всего PPh₃), которые имеют в дополнение к свободной паре электронов энергетически выгодные вакантные d-орбитали у атома фосфора. С металлокомплексобразователем эти лиганды образуют донорно-акцепторную связь путем взаимодействия своей неподеленной пары электронов с вакантными гибридными орбиталями металла. Это приводит к частичному переносу электронов от лиганда к металлу. Одновременно происходит образование дополнительной π-связи между комплексобразователем и лигандом путем взаимодействия вакантной d-орбитали последнего с заполненными несвязующими орбиталями металла. Это в свою очередь, приводит к частичному переносу электронов от металла к лиганду, т.е. образованию дативной связи. С одной стороны, сумма приведенных взаимодействий обуславливает достаточную прочность связей лиганд-металл. С другой стороны, достаточно большой объем подобных лигандов блокирует подход металлических центров друг к другу и предотвращает таким образом возможность образования из них неактивных металлических кластеров, являющихся предшественниками твердой металлической фазы. В этом проявляется функция лигандообразующих агентов как стабилизаторов каталитических систем.

Ко второму типу внешних промоторов относятся протонные и апротонные кислоты, а также некоторые галогениды металлов четвертой группы таблицы Менделеева (Sn, Pb, Ge). Основная функция протонных кислот (кислот Бренстеда) генерирование промежуточных каталитически активных гидридных комплексов палладия, играющих ключевую роль в катализе реакции карбонилирования. Следует отметить, что среди представителей этой группы сильные протонные

кислоты, содержащие слабокоординирующиеся анионы, являются наиболее эффективными сокатализаторами Pd-содержащих систем, поскольку дают увеличение скорости гидроалкоксикарбонилирования на несколько порядков. Это, очевидно, связано с тем, что образование гидридных частиц из этих соединений энергетически более выгодно, чем из других промоторов этой группы – H₂, воды и спиртов. В случае последних восстановление водорода до степени окисления -1 требует разрыва прочных ковалентных связей. В то же время подобный акт восстановления протона до гидридной формы из сильных протонных кислот протекает легко вследствие образования высокостабилизированных анионов этих кислот.

Ранее нами исследована гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 в присутствии системы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH [10]. Установлено, что реакция протекает с образованием продуктов линейного (этиловый эфир энантовой кислоты) и разветвленного (этиловый эфир метилкапроновой кислоты) строения, соотношение которых зависит от условий проведения процесса. В зависимости от последних суммарный выход продуктов изменяется от 44,6 до 77,0 %, а соотношение [линейный продукт]:[разветвленный продукт] изменяется от 1,9:1 до 14,5:1.

В настоящей работе определена сравнительная каталитическая активность систем Pd(PPh₃)₄-PPh₃-P, содержащих в качестве внешнего промотора P различные протодонорные кислоты, в реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1 и децена-1.

Экспериментальная часть

p-Толуолсульфокислоту перекристаллизовывали из 96% - ного этанола и сушили до состава TsOH·H₂O. Трифенилфосфин перекристаллизовывали (этанол) до постоянства температуры плавления. Использовали тертракис(трифенилфосфин) палладий Pd(PPh₃)₄, октен-1, децен-1 фирмы SIGMA-ALDRICH и абсолютированный этанол. Опыты проводили без применения растворителей в лабораторной установке автоклавного типа, изготовленной из нержавеющей стали. Из-за близости температур кипения продуктов реакции – изомерных этиловых эфиров пеларгоновой и 2-метилкаприловой кислот (гидроэтоксикарбонилирование октена-1) и этиловых эфиров ундециловой и 2-метилкаприновой кислот (гидроэтоксикарбонилирование децена-1), разделение их фракционной перегонкой не удается, соотношение их в полученных продуктах определяли методом ГЖХ. Анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе 7890А с масс-селективным детектором 5975С фирмы Agilent (США). Условия хроматографирования: подвижная фаза (газ носитель) – гелий марки А (степень чистоты 99,995%); температура испарителя 300⁰С, сброс потока (Split) 1000:1; температура термостата колонки, начало 40⁰С (1 мин), подъем температуры 5⁰С в минуту, конец 250⁰С, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 44,0 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-5MS, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза состоит на 95% диметилполисилоксан и на 5% дифенилполисилоксан. Индивидуальность синтезированных соединений определяли данными ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры сняты на однолучевом инфракрасном спектрометре «Nicolet 5700» корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области 400-4000 см⁻¹. ЯМР¹H-спектры сняты на приборе «Bruker DPX 400», рабочая частота 300 МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

Гидроэтоксикарбонилирование октена-1. В стальной автоклав емкостью 100 мл, снабженный мешалкой и устройством для ввода монооксида углерода, загрузили 3,56 г (3,17·10⁻² моль) октена-1, 1,157 г (2,50·10⁻² моль) этанола, 0,090 г (3,46·10⁻⁴ моль) PPh₃, 0,131 г (6,84·10⁻⁴ моль) TsOH и 0,066 г (5,77·10⁻⁵ моль) Pd(PPh₃)₄. Соотношение исходных реагентов и компонентов каталитической системы [C₈H₁₆]:[C₂H₅OH]:[Pd(PPh₃)₄]:[PPh₃]:[TsOH] = 550:435:1:6:12. Автоклав герметизировали, дважды продували монооксидом углерода для удаления воздуха и наполняли монооксидом углерода до давления 1,0 МПа, затем включали перемешивание и обогрев. В течение 1 часа поднимали температуру до 100⁰С и доводили давление до 2,0 МПа и при этой температуре и давлении реакцию смесь перемешивали в течение 5 часов. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры и реакцию смесь фракционировали. Получили 2,94 г (79,7% (масс.)) смеси изомерных продуктов – этиловых эфиров пеларгоновой и 2-метилкаприловой кислот.

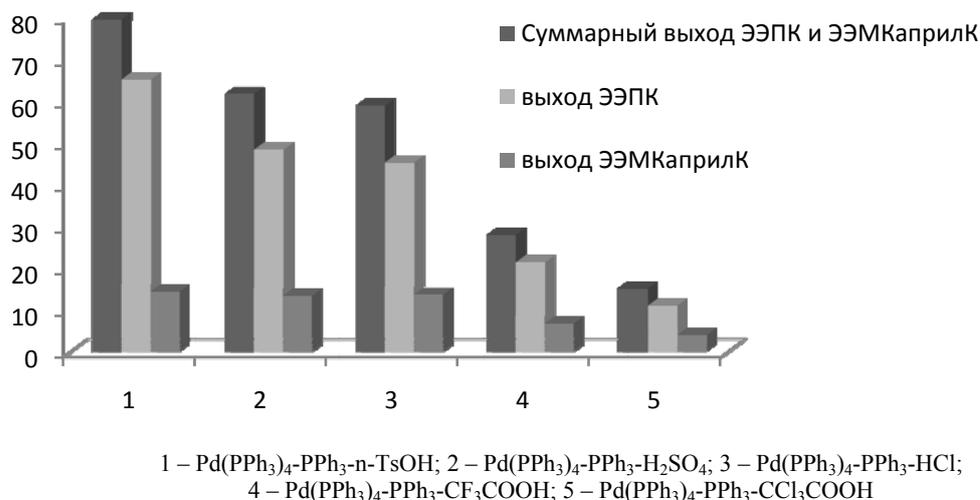


Рисунок 1 – Сравнительная каталитическая активность систем Pd(PPh₃)₄-PPh₃-P (P-различные кислоты Бренстеда) в реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1

Литературные и наши данные [5-8] позволяют предположить для реакции гидроэтерификации октена-1 и децена-1 в присутствии системы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-P (P – различные кислоты Бренстеда) гидридный механизм протекания процесса. На рисунках 1 и 2 приведены результаты исследования сравнительной каталитической активности систем Pd(PPh₃)₄-PPh₃-n-TsOH, Pd(PPh₃)₄-PPh₃-H₂SO₄, Pd(PPh₃)₄-PPh₃-HCl, (PPh₃)₄-PPh₃-CF₃COOH, Pd(PPh₃)₄-PPh₃-CCl₃COOH (соотношение компонентов каталитических систем [Pd]:[PPh₃]:[P] = 1:6:12) в реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1 и децена-1. Установлено, что реакция протекает с образованием смеси продуктов линейного и разветвленного строения – в случае октена-1 этиловых эфиров пеларгоновой (ЭЭПК) и 2-метилкаприловой (ЭЭМКаприлК) кислот, а в случае децена-1 этиловых эфиров ундециловой (ЭЭУК) и 2-метилкаприновой (ЭЭМКапринк) кислот. В силу близости температур кипения этих изомерных продуктов соотношение их в полученных продуктах определяли методом ГЖХ.

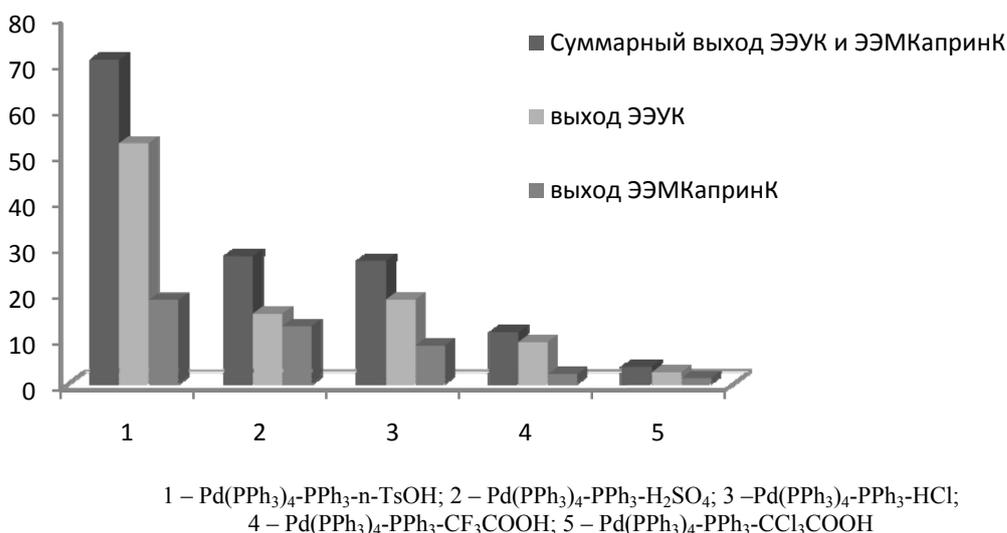


Рисунок 2 – Сравнительная каталитическая активность систем Pd(PPh₃)₄-PPh₃-P (P-различные кислоты Бренстеда) в реакции гидроэтоксикарбонилирования децена-1

Сравнительная каталитическая активность изученных каталитических систем в реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1 и децена-1, в целом, соответствует друг другу. Наиболее высокую каталитическую активность проявляет система Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH. При использовании

последней гидроэтоксикарбонилирование октена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 79,7% (65,3% ЭЭПК и 14,4% ЭЭМКаприлК), а гидроэтоксикарбонилирование децена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 70,6 % (52,4 % ЭЭУК и 18,2 % ЭЭМКаприлК). По эффективности использования в качестве промотора изученные Бренстедовские кислоты располагаются в ряд: TsOH>H₂SO₄>HCl>CF₃COOH>CCl₃COOH, что согласуется с известными литературными данными [1, 5, 6]. Высокая эффективность применения в качестве промотора TsOH объясняется как тем, что она является сильной протонной кислотой, так и образованием объемного слабокоординирующего тозилат-аниона (TsO⁻) в качестве противоиона катионных комплексов-интермедиатов каталитического цикла. Слабокоординирующий характер анионов сильных органических кислот типа TsOH придает Pd-содержащему интермедиату катионный характер, что препятствует агрегации части металла в кластеры.

Второе место по эффективности применения в качестве промотора занимает H₂SO₄: карбонилирование октена-1 и децена-1 протекает с общими выходами изомерных продуктов 62,0% (48,6% ЭЭПК и 13,4% ЭЭМКаприлК) и 27,9% (15,3% ЭЭУК и 18,2% ЭЭМКаприлК), соответственно. Самую низкую каталитическую активность проявила система Pd(PPh₃)₄-PPh₃-CCl₃COOH: общие выходы изомерных продуктов для октена-1 и децена-1 составляют 15,0% (11,0% ЭЭПК и 4,0% ЭЭМКаприлК) и 3,7% (2,5% ЭЭУК и 1,2% ЭЭМКаприлК), соответственно. Следует отметить, что применение TsOH в качестве промотора повышает региоселективность процесса по линейному продукту. Как видно из рис.1 при гидроэтоксикарбонилировании октена-1 соотношение ЭЭПК: ЭЭМКаприлК в ряду изученных Бренстедовских кислот – CCl₃COOH, CF₃COOH, HCl, H₂SO₄, TsOH повышается с 2,7 до 4,5.

Заключение. Исследована эффективность применения ряда протонных кислот в качестве промотора (P) каталитической системы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-P в реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1 и децена-1. Установлено, что реакция протекает с образованием смеси продуктов линейного и разветвленного строения. По эффективности использования в качестве промотора изученные Бренстедовские кислоты располагаются в ряд: TsOH>H₂SO₄>HCl> CF₃COOH>CCl₃COOH.

Наиболее высокую каталитическую активность проявляет система Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH. При использовании последней гидроэтоксикарбонилирование октена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 79,7% (65,5% этилового эфира пеларгоновой кислот и 14,4% этилового эфира 2-метилкаприловой кислоты), а гидроэтоксикарбонилирование децена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 70,6% (52,4% этилового эфира ундециловой кислоты и 18,2% этилового эфира 2-метилкаприновой кислоты).

Применение TsOH в качестве промотора повышает региоселективность процесса по линейному продукту.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. – М., 1989. – 400 с.
- [2] Суербаев Х.А. Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами: Применение в органическом синтезе. – Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 312 с.
- [3] Машковский М.Д. Лекарственные средства. – Т. 1. – 10-е изд. – М., 1987. – С. 349-350.
- [4] Шулов Л.М., Хейфиц Л.А. Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства: Справочник. – М.: Агропромиздат, 1990. – 208 с.
- [5] Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation. Chem. Rev. – 2001. – 101. – P. 3435-3456.
- [6] Петров Э.С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакции карбонилирования олефинов // Ж. физ. химии. – 1988. – 82, № 10. – С. 2858-2868.
- [7] Аверьянов В.А., Носова Н.М., Асташина Е.В., Севостьянова Н.Т. Влияние компонентов каталитической системы Pd(PPh₃)₂Cl₂-PPh₃-n-толуолсульфокислота на скорость гидрокарбалкокислирования циклогексена м-крезолом // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47, № 3. – С. 186-195.
- [8] Suerbaev Kh.A., Shepaikin E.G., Zhaksylikova G.Zh. Hydromenthoxycarbonylation of Isobutylene in the Presence of Tetrakis(triphenylphosphin)palladium-Based Catalyst System // Petroleum Chemistry. – 2012. – Vol. 53, N 2. – P. 422-425.
- [9] Cavinato G., Facchetti S., Toniolo L. Ethyne hydromenthoxycarbonylation catalyzed by cis-[Pd(SO₄)(PPh₃)₂]/H₂SO₄/PPh₃ // J. Mol. Catalysis A: Chemical. – 2010. – 333. – P. 180-185.
- [10] Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М., Туркбенов Т.К. Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 в присутствии системы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH // Химическая технология. – 2012. – № 3. – С. 150-154.

REFERENCES

- [1] Kolkhaun Kh.M, Kholton D, Tompson D, Tvigge M New ways of organic synthesis. Practical use of transition metals. Moscow: Himija, **1989**. 400 (in Russian).
- [2] Suerbaev Kh.A. Metal complex catalysts with phosphorus-containing ligands: Application in organic synthesis. Saarbrucken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing. **2011**. 312 (in Russian).
- [3] Mashkovskiy M.D. Medicaments 1:10. Moscow: Medicina, **1987**. 349 (in Russian).
- [4] Shulov L.M., Kheyfits L.A. Fragrances and intermediate perfumery and cosmetics production: A Handbook. Moscow: Agropromizdat, **1990**. 208 (in Russian).
- [5] Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation. Chem. Rev. **2001**. 101. 3435.
- [6] Petrov E.S. Phosphine complexes of palladium-catalyzed carbonylation reaction of olefins. J. phiz. Khimii. **1988**. 82, 10. 2858 (in Russian).
- [7] Aver'yanov V.A., Nosova N.M., Astashina E.V., Sevost'yanova N.T. Effect of the catalyst components Pd (PPh₃)₂Cl₂-PPh₃-n-toluenesulphonic speed hydroethoxycarbonylation cyclohexene and m-cresol. J Neftekhimia. 2007. 47, N 3. S. 186 (in Russian).
- [8] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylikova G.Zh. Petroleum Chemistry. **2012**. 53, 2. 422.
- [9] Cavinato G., Facchetti S., Toniolo L. J. Mol. Catalysis A: Chemical. **2010**. 333. 180.
- [10] Suerbaev Kh.A., Shalmaganbetov K.M., Turkbenov T.K. Hydroethoxycarbonylation of 1-hexene in the presence of Pd (PPh₃)₄-PPh₃-TsOH. Khimicheskaya tehnologiya. **2012**. 3. 150 (in Russian).

**ОЛЕФИНДЕРДІ ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛДЕУ РЕАКЦИЯСЫНДА
МЕТАЛЛКОМПЛЕКСТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ПРОМОТОРЫ РЕТІНДЕ
ПРОТОНДЫ ҚЫШҚЫЛДАРДЫ ҚОЛДАНУДЫҢ ЭФФЕКТИВТІЛІГІ**

Х. А. Суербаев¹, Г. Ж. Жақсылықова¹, Н. О. Аппазов², А. М. Қален¹, М. К. Қайырғалиев¹

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

²Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда, Қазақстан

Тірек сөздер: октен-1, децен-1, Реппе бойынша гидроэтоксикарбонилдеу, тетракис(трифенилфосфин)палладий, Бренстед қышқылдары.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты октен-1 және децен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында Pd(PPh₃)₄-PPh₃-P каталитикалық жүйенің промоторы (P) ретінде әртүрлі протонды қышқылдарды қолдануының эффективтілігін зерттеу. Реакция тізбекті және тармақталған құрылысты өнімдер қоспасының түзілуімен жүретіндігі анықталды. Промотор ретінде қолданылу эффективтілігі бойынша зерттелген Бренстед қышқылдары келесідей реттілікте орналасады: TsOH>H₂SO₄>HCl>CF₃COOH>CCl₃COOH. Жоғары каталитикалық активтілікті Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH жүйесі көрсетеді. Соңғыны октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында қолдану кезінде изомерлі өнімдердің жалпы шығымы 79,7 % (65,5 % пеларгон қышқылының этил эфирі және 14,4 % 2-метилкаприл қышқылының этил эфирі), ал децен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында қолдану кезінде изомерлі өнімдердің жалпы шығымы 70,6 % (52,4 % ундецил қышқылының этил эфирі және 18,2 % 2-метилкаприн қышқылының этил эфирі). TsOH-ты промотор ретінде қолдану процесінің тізбекті өнім бойынша региоселективтілігін арттырады.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 54 – 57

HYDROGENATION OF AROMATIC NITROPHENOLS AT THE RAISED PRESSURE. THE MESSAGE I

I. A. Kuksina¹, L. R. Sasykova², Sh. Kubekova¹

¹K. Satpaev Kazakh National Technical University, Almaty, Kazakhstan,

²D. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: larissa.rav@mail.ru

Key words: hydrogenation, aromatic nitrophenol, palladium & platinum catalysts.

Abstract. The precipitated catalysts on the basis of Pt and Pd are prepared and tested in the process of hydrogenation of mono-nitrocompounds of aromatic row. The contents of the catalytic compositions and the process conditions, allowing to synthesize aniline and aminophenols with an yield about 85-99 % in the soft conditions are selected.

УДК 541.524:547.546

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОФЕНОЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ. СООБЩЕНИЕ I

И. А. Куксина¹, Л. Р. Сасыкова², Ш. Н. Кубекова¹

¹Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,

²АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: гидрирование, ароматические нитрофенолы, платиновые и палладиевые катализаторы.

Аннотация. Приготовлены нанесенные катализаторы на основе Pt и Pd и испытаны в процессе гидрирования моонитросоединений ароматического ряда. Подобраны составы каталитических композиций и условия процесса, позволяющие синтезировать анилин и аминифенолыс выходом до 85-99% в мягких условиях.

Ароматические моно-, ди- и полиамины благодаря их высоким реакционным свойствам находят широкое применение при производстве различных соединений: синтетических красителей и волокон, фотохимикатов, стабилизаторов топлива и присадок к смазочным маслам, химических средств защиты растений, сорбентов, лекарственных препаратов и др. Синтез аминов путем каталитического гидрирования соответствующих нитросоединений – наиболее перспективный способ [1]. Гидрирование нитросоединений может быть осуществлено в паровой и жидкой фазах. При получении аминов в паровой фазе требуется использование высоких температур (до 573-623 К), часть нитросоединений может претерпевать разложение. Синтез в паровой фазе также может осложняться гидрированием ароматического кольца, что снижает селективность процесса. В этих условиях могут происходить реакции осмоления и дезаминирования, что существенно дезактивирует катализатор. Использование же жидкофазного каталитического восстановления нитросоединений позволяет проводить процесс при достаточно низких температурах, что приводит к значительному снижению затрат электроэнергии и взрывоопасности системы. Этот метод синтеза

аминов – более экологически чистый, при этом целевые продукты-амины – получаются с достаточно высокими выходами. Надо отметить, что в любом случае, процесс восстановления нитросоединений очень сложен, многостадийен, при этом требуется тщательный подбор активных селективных и достаточно стабильных катализаторов, а также условий процесса – температуры, растворителя и давления водорода.

Анализ литературы глубиной 25 лет [2, 3] показывает большое число исследований по восстановлению нитробензола до анилина и недостаточность изучения гидрирования некоторых нитросоединений, в частности, нитрофенолов, которые и были выбраны нами в качестве объектов исследования. Для изучения кинетики и механизма процесса гидрирования ароматических нитросоединений до соответствующих аминов были использованы хроматографически чистые, предварительно перегнанные в вакууме или очищенные перекристаллизацией нитробензол (НБ) и пара- и орто-нитрофенолы (п-НФ, о-НФ), физико-химические данные которых соответствовали справочным [4]. В качестве растворителей применяли дистиллированную воду и спирты C₂-C₅ марки «ХЧ». Использовали электролитический водород из баллона (99,8%), и гелий (99,992) из баллона для хроматографического анализа как газ-носитель. Процесс гидрирования при повышенном давлении водорода исследовали на кинетической установке высокого давления (КУВД), основной частью которой является усовершенствованный автоклав Вишневого, с общим объемом 60 см³ из титана ВТ-3 с герметичным электроприводом и турбинной мешалкой. Обогрев автоклава проводится электропечью с помощью хромель-копелевой термопары с точностью ± 2 К. Устройство автоклава позволяет брать пробы на анализ без нарушения равновесных условий опыта.

В работе были приготовлены катализаторы на основе Pt и Pd, путем нанесения соответствующих соединений на γ -Al₂O₃ и уголь (С) методом пропитки. Для предотвращения гидролиза при использовании PdCl₂ в раствор добавляли раствор NaCl. При синтезе Pd–Pt катализаторов в некоторых случаях применяли 2%-ный раствор Na₂CO₃. Катализаторы тщательно отмывали от ионов хлора (контроль по реакции с AgNO₃). Далее проводилась процедура восстановления катализаторов в токе водорода при T = 473 К в кварцевой печи. Кроме того, катализаторы, помещенные в автоклав, непосредственно перед каждым опытом довосстанавливались в среде растворителя в течение 30 мин. в условиях опыта. Физико-химическими методами исследования установлено, что катализаторы на основе Pd, нанесенного на уголь, имеют удельную площадь поверхности в пределах 800-850 м²/г, катализаторы на основе Pd и Pd–Pt – 208-290 м²/г. Основной диаметр частиц – 4-16 нм.

Основными методами анализа в настоящем исследовании были газо-жидкостная хроматография с пламенно-ионизационным детектором (ГЖХ), диазометрическое титрование. Инфракрасная спектроскопия (ИКС). Оценку точности кинетических измерений проводили с помощью критерия Кохнера [5].

Литературный поиск показывает, что гидрирование ароматических нитрофенолов до соответствующих аминов изучалось небольшим числом исследователей, в основном, при атмосферном давлении [5].

При определении области протекания реакции были проведены опыты с различными навесками катализаторов. Обнаружено, что с увеличением навески катализатора от 0,03 до 0,3 г – в 7-8 раз возрастает скорость восстановления НБ и НФ. Во всех случаях скорость гидрирования ароматических нитросоединений оказалась прямо пропорциональна увеличению навески катализатора. Этот фактор является одним из признаков протекания реакции во внешне-кинетической области. Предварительными опытами нами было установлено, что среди используемых нами растворителей (дистиллированная вода, спирты C₂-C₅) для гидрирования НФ на Pd-катализаторе наиболее подходит изо-пропанол, а на Pd–Pt и Pt-катализаторах – этанол. Эти растворители в дальнейшем и были использованы для изучения процесса гидрирования при различных давлениях и температурах. Хроматографический анализ показал, что механизм превращения ароматических нитросоединений (гидрогенизационный) идентичный для всех растворителей. При использовании дистиллированной воды и спиртов C₄-C₅ были замечены наименьшие выходы соответствующих ароматических аминов при восстановлении нитросоединений на Pd–Pt и Pt-катализаторах. При использовании изо-пропанола для этих катализаторов выход целевых аминов уменьшался за счет побочных реакций, в частности, дальнейшего продолжения процесса восстановления по ароматическим

тическому кольцу. Так, при гидрировании НБ в катализате, помимо анилина, уже при комнатной температуре был обнаружен циклогексиламин-продукт гидрирования ароматического кольца (4-6%), а при увеличении температуры содержание циклогексиламина увеличивалось до 8-10%. При гидрировании НБ и НФ на Pd-катализаторе наблюдалось гидрирование только нитрогрупп, независимо от растворителей и применяемых условий опыта. При этом выход анилина составлял 96-99%, п-аминофенола – 89-96%, о-аминофенола – 86-92%.

Для сравнения изучали в идентичных условиях гидрирование нитробензола и НФ. Выявлено, что скорость гидрирования НФ на Pd-катализаторе значительно ниже, чем скорость гидрирования НБ. Исследованные нитросоединения по снижению начальной скорости гидрирования образуют ряд: НБ >> п-НФ > о-НФ. Уменьшение скорости гидрирования в ароматических нитрофенолах по сравнению с нитробензолом связано, по-видимому, с уменьшением адсорбционной способности о- и п-НФ, особенно в случае с о-НФ. Обнаружено, что, независимо от катализатора и условий процесса при гидрировании п-НФ происходит поглощение теоретически рассчитанного по реакции количества водорода, тогда как при гидрировании о-НФ при давлениях ниже 4,0-4,5 МПа происходит недопоглощение требуемого по реакции количества водорода. При давлениях выше 4,0-4,5 МПа процесс восстановления о-НФ протекает до конца.

Было установлено, что вид кинетических кривых с увеличением навески НФ не изменяется. Порядок реакции по субстрату для НФ-нулевой.

Установлено, что температурная зависимость гидрирования НФ описывается уравнением Аррениуса. Влияние температуры процесса изучено при давлениях водорода 0,5 МПа и 2,0 МПа. В таблице приведены данные по гидрированию НФ при различных температурах опыта.

Восстановление п-, о-НФ при давлениях водорода – 0,5 и 2,0 МПа, катализатор – Pd/C, Pd/γ-Al₂O₃, количество катализатора – 0,05 г, теоретически рассчитанное количество водорода – 600 см³, растворитель – изо-пропанол

Катализатор	НФ	Температура, К	Давление водорода	Скорость реакции, 1 МН ₂	Продолжительность процесса, мин.	Выход аминофенола, %
Pd/C	о-	303	0,5	30,0	22,5	68,0
Pd/γ-Al ₂ O ₃	о-	323	0,5	36,0	19,0	71,0
Pd/C	о-	323	0,5	50,0	20,0	92,0
Pd/γ-Al ₂ O ₃	о-	323	0,5	85,0	18,0	98,0
Pd/C	о-	353	0,5	200,0	24,0	86,0
Pd/γ-Al ₂ O ₃	о-	353	0,5	218,8	20,0	90,0
Pd/C	п-	303	0,5	59,0	24,0	90,0
Pd/γ-Al ₂ O ₃	п-	303	0,5	65,0	22,0	94,0
Pd/C	п-	323	2,0	140	22,0	90,0
Pd/γ-Al ₂ O ₃	п-	323	2,0	152	20,0	95,0
Pd/C	п-	333	0,5	180	19,8	92,0
Pd/γ-Al ₂ O ₃	п-	333	0,5	220	17,5	97,0
Pd/C	п-	343	2,0	215	14,0	90,0
Pd/γ-Al ₂ O ₃	п-	343	2,0	240	10,0	99,0

Полученные данные показывают, что скорость гидрирования и выход аминофенола ниже в случае восстановления о-НФ. При этом повышение температуры до 353 К при гидрировании этого соединения оказалось нецелесообразным – так, например, для Pd/C катализатора при 0,5 МПа выход о-аминофенола снизился от 92,0% при 323 К до 86,0% при 353 К, та же тенденция замечена и для Pd/γ-Al₂O₃ катализатора – уменьшение выхода аминофенола с 98,0 до 90,0 %, соответственно. При увеличении температуры реакции от 333 К до 353 К процесс начинает осложняться побочными реакциями, по этой причине оптимальной температурой для гидрирования о-НФ можно считать 323 К. Установлено, что гидрирование НФ на катализаторе состава Pd/γ-Al₂O₃ протекает с лучшими выходами и более высокой скоростью. Наиболее высокие результаты по

синтезу п-аминофенола замечены при 343 К. При этом выход п-аминофенола на катализаторе Pd/ γ -Al₂O₃ при 2,0 МПа составил 99%.

Таким образом, синтезирован ряд нанесенных катализаторов на основе PdPt-Pt и испытан в реакции восстановления НБ и о-НФ, п-НФ при повышенном давлении водорода в жидкой фазе. Проведено исследование эффективности каталитических систем при различных температурах. Определены оптимальные параметры процесса, позволяющие синтезировать ароматические амины с выходом 85-99% в мягких условиях проведения процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur-tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation // *Appl. Catalysis. A.* – 1999. – Vol. 185. – P. 199-201.
- [2] Юркина О.В., Краев Ю.Л. Гидрирование ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов на палладийсодержащих катализаторах // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2002. – № 11. – С. 8-11.
- [3] Сасыкова Л.Р., Касенова Д.Ш., Бижанов Ф.Б. Изучение реакции восстановления моно- и динитросоединений в жидкой фазе под давлением // *Мат-лы II межд. научно-практ. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия»*, 16-17 сентября 2004 г., Караганда, Казахстан. – С. 127-129.
- [4] Рабинович В.А., Хавин З.Я., *Краткий химический справочник.* – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
- [5] Смирнов Н.В., Дунин-Барковский И.В. *Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений.* – М.: Наука, 1969. – 512 с.

REFERENCES

- [1] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation. *Appl. Catalysis. A.* **1999**, 185, 199-201 (in Eng.).
- [2] Yurkina O., Kuaev Y. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons medium petroleum distillate for palladium catalysts. *J. Neftpererabotka i neftehimija.* **2002**, 11, 8-11 (in Russ.).
- [3] Sassykova L.R., Kassenova D., Bizhanov F. The study of the reduction reaction of mono- and dinitrosoedineny in the liquid phase under pressure // *Materials II inter. scien.- practical conference "Theoretical and Experimental Chemistry"*, 16-17 September 2004, Karaganda, Kazakhstan. 16-17 September 2004, 127-129 (in Russ.).
- [4] Rabinovich V., Khavin Z., *Short chemical handbook.* L.: Himija, **1978**, 392 p. (in Russ.).
- [5] Smirnov N., Dunin-Barkovski I. *Probability theoryes and mathematical statistics Courses fo engineering software.* M.: Nauka, **1969**, 512 p. (in Russ.).

АРОМАТТЫ НИТРОФЕНОЛДАРДЫ ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА СУТЕКТЕУ. ХАБАРЛАМА I

И. А. Куксина¹, Л. Р. Сасыкова², Ш. Н. Кубекова¹

¹Қ. И. Сатбаев атындағы Қазақ Ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,
²Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: сутектеу, ароматты нитрофенолдар, платина және палладий катализаторлары.

Аннотация. Pt мен Pd негізіндегі тасымалданған катализаторлар дайындалды және олар ароматтық қатардың мономер қосылыстарын сутектеу процесінде зерттелді. Катализдік композициялардың құрамдары және процесі жүргізу жағдайлары, анилин мен аминофенолдарды 85-99% -дық шығыммен жұмсақ жағдайда алынуыталданды.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 58 – 61

HYDROGENATION OF AROMATIC NITROPHENOLS AT THE RAISED PRESSURE. THE MESSAGE II

I. A. Kuksina¹, L. R. Sassykova², Sh. Kubekova¹

¹K. Satpayev Kazakh National Technical University,

²D. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry

Key words: hydrogenation, aromatic nitrophenol, palladium & platinum catalysts.

Abstract. The precipitated catalysts on the basis of Pd and Pt with modifying additive Cu are synthesized. In the paper the data of physical and chemical researches of catalysts are presented, test of the catalytic activity of the synthesized catalytic systems at hydrogenation of nitrophenols under various conditions of process is described. The most selective catalysts and optimum conditions for obtaining of aminophenols with the yield to 96-99 % are established.

УДК 541.524:547.546

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОФЕНОЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ. СООБЩЕНИЕ II

И. А. Куксина¹, Л. Р. Сасыкова², Ш. Н. Кубекова¹

¹Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,

²АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: гидрирование, ароматические нитрофенолы, платиновые и палладиевые катализаторы.

Аннотация. Синтезированы нанесенные катализаторы на основе Pd и Pt с модифицирующей добавкой Cu. В статье приводятся данные, полученные в результате физико-химических исследований катализаторов, описывается испытание каталитической активности синтезированных каталитических систем при гидрировании нитрофенолов при различных условиях процесса. Установлены наиболее селективные катализаторы и оптимальные условия для получения аминифенолов с выходом до 96–99%.

Объектом исследования в работе являются нанесенные катализаторы на основе Pd и Pt для процесса гидрирования ароматических нитрофенолов (НФ).

Для проведения эксперимента по жидкофазной гидрогенизации НФ при повышенном давлении водорода использовали кинетическую установку высокого давления (КУВД), состоящую из усовершенствованного автоклава Вишневого с интенсивным перемешиванием и измерительной части (рисунок). Обогрев автоклава осуществляется электропечью посредством хромель-копелевой термопары. Эксперименты проводили в изобарно-изотермическом режиме по методике [1].

Использовали хроматографически чистые, подготовленные перегонкой в вакууме или перекристаллизацией нитробензол (НБ) и пара- и орто-нитрофенолы (п-НФ, о-НФ). Физико-химические показатели исходных соединений соответствовали справочным [2]. Дистиллированную воду и спирты C₂-C₅ марки «ХЧ» применяли в качестве растворителей. Реакцию проводили с электролитическим водородом из баллона (99,8%), для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применяли гелий (99,992 %) из баллона.

эффекта [3]. Орто-эффект-это совокупность всех видов пространственных и стереоэлектронных взаимодействий близко расположенных заместителя и реакционного центра молекулы. Заместителем создаются пространственные препятствия, которые мешают подходу реагента к реакционному центру и его сольватированию в растворителе. Происходит стереоэлектронное торможение реакции из-за нарушения копланарности с ароматическим ядром, заместителя или реакционного при о-расположении. Орто-заместители находятся достаточно близко к реакционному центру, чтобы мог проявиться значительный вицинальный эффект.

Для выяснения причины снижения скорости гидрирования в ходе реакции было изучено влияние продукта реакции – п-аминофенола (п-АФ), вносимого в реакционную среду в эквивалентном количестве. Добавление продукта реакции уменьшает скорость восстановления и количество поглощенного водорода (таблица). Это происходит из-за эффекта блокировки поверхности катализатора продуктом реакции – п-АФ.

Восстановление п-НФ и п-НФ (из расчета на 400 см³ водорода) в смеси с п-АФ в эквивалентном количестве при 0,5МПа, Т = 303 К Катализатор – Pd-Cu/γ-Al₂O₃ (0,05 г)

№ п/п	Объем водорода, поглощенного из газовой фазы, см ³	W, cm ³ /min.		Отношение адсорбционных коэффициентов b ₁ /b ₂
		п-НФ	п-НФ+п-АФ	
1	100	85,0	20,0	0,23
2	150	72,0	16,0	0,22
3	180	65,0	13,5	0,21
4	250	56,0	12,0	0,21
5	300	34,0	7,7	0,22

Соотношение b₁/b₂ указывает на более сильную адсорбцию п-АФ по сравнению с п-НФ. п-НФ имеет меньше возможностей доступа к поверхности катализатора, так как поверхность катализатора уже в первые секунды реакции занята молекулами п-АФ, которые легко адсорбируются на поверхности катализатора. Скорость реакции гидрирования п-НФ резко снижается в присутствии п-АФ, т.к. поверхность катализатора отравляется продуктом реакции. Расчет констант скорости с учетом адсорбционных коэффициентов показывает, что скорость реакции постоянна, что подтверждает предположение о нулевом порядке восстановления п-НФ по субстрату.

При изучении влияния температуры было установлено, что оптимальными температурами для гидрирования НФ являются 323К-для о-НФ и 343К-для п-НФ. Установлено, что при гидрировании в изо-пропанол при 293-303 К на катализаторах, нанесенных на уголь, особенно для смешанных Pd-Pt-катализаторов, помимо АФ, образуются и аминциклогексанолы (АЦГОЛ), до 6–8%. При увеличении температуры выше 303 К скорость гидрирования бензольного кольца увеличивается, а выход соответствующих АЦГОЛ возрастает до 15–20%. Следует отметить, что для модифицированных медью палладиевых катализаторов, нанесенных на оба вида носителей, а также для Pd/ γ-Al₂O₃ не наблюдалось гидрирование ароматического кольца. Наличие АЦГОЛ в катализате подтверждается результатами ГЖХ и ИКС.

Изучено влияние давления водорода в интервале 0,5–5,0 МПа и температуре 293–353 К на восстановление НФ на Pd-Pt/γ-Al₂O₃ катализаторе. Установлено, что независимо от давления п-НФ восстанавливается полностью, тогда как восстановление о-НФ протекает до конца только при 3,0МПа и выше. С повышением давления водорода выход о-АФ увеличивается с 55 до 97%, тогда как выход п-АФ при всех давлениях практически одинаковый – 97–99%. По-видимому, восстановление п-НФ не осложняется побочными реакциями. В интервале давлений 3,0–4,5 МПа скорости восстановления о- и п-НФ к моменту поглощения 1 МН₂ становятся почти одинаковыми.

Таким образом, приготовлены нанесенные катализаторы на основе Pd и Pt с модифицирующей добавкой Cu и исследованы физико-химическими методами. Каталитические системы испытаны в реакции гидрирования нитрофенолов при различных условиях процесса. Подобраны оптимальные условия процесса для получения аминфенолов с выходом до 96–99%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сасыкова Л.Р. Каталитическое восстановление моно- и динитросоединений ароматического ряда: Дис. ... канд. хим. наук. – Алматы, 1996. – С. 54-57.
[2] Рабинович В.А., Хавин З.Я., Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
[3] Ремик А. Электронные представления в органической химии. – М.: Изд-во иностр. лит., 1950. – 550 с.

REFERENCES

- [1] Sassykova L.R. The catalytic reduction of mono- and dinitrocompounds of the aromatic row: The dissertation on competition of a scientific degree of a Cand.m Chem. Sci.. Almaty, **1996**, 54-57. (in Russ.).
[2] Rabinovich V., Khavin Z., Short chemical handbook. L.: Himija, **1978**, 392 p. (in Russ.).
[3] Remick A. Electronic Interpretations of Organic Chemistry. M.: Izd-vo Inostr. Literatury, **1950**, 550 p. (in Russ.).

**АРОМАТТЫ НИТРОФЕНОЛДАРДЫ ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА СУТЕКТЕУ.
ХАБАРЛАМА II**

И. А. Куксина¹, Л. Р. Сасыкова², Ш. Н. Кубекова¹

¹Қ. И. Сатбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,
² Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: сутектеу, ароматты нитрофенолдар, платина және палладий катализаторлары.

Аннотация. Су қоспасымен модификацияланған Pt мен Pd негізіндегі тасымалданған катализаторлар жасалды. Мақалада осы жасалған катализдік жүйелердің физика-химиялық зерттеулермен алынған нәтижелері келтіріліп, олардың нитрофенолдарды процестің әртүрлі жағдайында гидрлеу кезіндегі активтіліктері сипатталған. Аминофенолдарды 96–99 % дейінгі шығыммен алудың ең селективті катализаторы мен процестің оңтайлы жағдайы анықталды.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 62 – 68

SORPTION ABILITY OF OIL SORBENTS OF VEGETABLE ORIGIN

**D. A. Baiseitov, M. I. Tulepov, Zh. Arapbaeva, Sh. E. Gabdrashova,
G. A. Esen, K. K. Kudaibergenov, Z. A. Mansurov**

Kazakh National University named after al-farabi, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: tulepov@rambler.ru

Keywords: oil sorbents, sorption ability, oil film.

Abstract. The dependence of sorption ability of obtained sorbents on amount of sorbents, sorption time, thickness of oil film, as well as the number of cycles of use of sorbents was investigated.

In the results of works, it was revealed that investigations allow to say about potential opportunity of use of sorbents as sorbents for removal of thin oil films.

УДК 544.46:665.75:662.7

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕФТЕСОРБЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Д. А. Байсейтов, М. И. Тулепов, Ж. Арапчаева, Ш. Е. Габдрашова,
Г. А. Есен, К. К. Кудайбергенов, З. А. Мансуров**

Казахский национальный университет им. аль-фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: нефтесорбенты, сорбционная способность, нефтяная пленка.

Аннотация. Была исследована зависимость сорбционной способности полученных сорбентов от количества сорбента, времени сорбции, толщины нефтяной пленки, а также числа циклов использования сорбента.

В результате проведенных работ выяснилось, что проведенные исследования позволяют говорить о потенциальной возможности применения синтезированных нами сорбентов как в качестве сорбентов для удаления тонких нефтяных пленок.

В настоящее время загрязнение поверхностных водоемов углеводородами нефти происходит не только при аварийных разливах нефти, но и при проведении регламентных работ, что увеличивает техногенную нагрузку на экосистему. Поэтому особенно важным становится процесс оперативного удаления нефтяного загрязнения с поверхности воды. Актуальным на пути к решению этой проблемы встает вопрос поиска материалов, пригодных как для сбора нефти с поверхности воды, так и для очистки сточных промышленных вод.

Очистка поверхности водоемов от загрязнений включает удаление пленки нефти механическими и (или) физико-химическими способами. Наиболее перспективным и экологически целесообразным считается способ удаления пленки нефтепродуктов с помощью нефтяных сорбентов [1]. Материалы, применяемые для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов, принято называть нефтяными сорбентами, а также нефтесобирателями и нефтепоглотителями. Одной из основных проблем при очистке поверхности водоемов от загрязнений является удаление тонкой нефтяной пленки, обладающей способностью в кратчайшие сроки распространяться на огромные расстояния, нарушая кислородный обмен [2, 3].

Для производства нефтяных сорбентов применяют разнообразное сырье [4]. По механизму удаления нефти различают сорбенты, для которых доминирует физическая поверхностная сорбция. Здесь сбор нефти происходит за счет адгезии на поверхность частиц сорбента. В этом случае количество поглощаемых нефтепродуктов определяется величиной удельной поверхности материала и ее свойствами (гидрофобностью и олеофильностью). Как показывают литературные данные, такой механизм сбора нефти и нефтепродуктов реализуется для олеофильных порошковых и гранулированных материалов с закрытой пористой структурой и материалов, в которых поры по размеру недоступны для молекул удаляемого вещества [5].

Экспериментальная часть

Чашку Петри заполняли водой и взвешивали, затем на водяную поверхность наносили нефтяное пятно таким образом, чтобы оно не касалось стенок чашки, вслед за этим чашку снова взвешивали. Затем на нефтяное пятно наносили навеску сорбента до полного поглощения ею нефтяного пятна и чашку снова взвешивали. Привес веса нефтепродукта к весу сорбента и дает величину поглощающей способности сорбента на воде.

Вес сухой чашки составляет 134,15 г, а с водой 178,93 г. Вес нефтяного пятна составил 0,4 г и вес чашки стал 179,33 г. После полного поглощения нефтяного пятна модифицированным углеродным сорбентом весом 0,04 г, вес чашки составил 179,37 г, при этом сорбционная способность составила 10,0 г/г.

Вес чашки с водой 173,44 г, а с нефтяным пятном 173,90 г после нанесения навеса углеродного сорбента растительного происхождения весом 0,22 г, произошло поглощение нефтяного пятна сорбентом. Сорбционная способность данного сорбента составила 5, т.е. 1 г сорбента может адсорбировать до 5 г нефти.

После повторения опыта, но при перемешивании нефти и сорбента, полного поглощения нефтяного пятна удалось добиться при 0,05 г модифицированного углеродного сорбента, то есть поглощающая способность возросла до 9–10 г/г.

Для создания нефтяной пленки в лабораторных условиях в чашку Петри наливали ~ 40 мл воды, с концентрацией соли 17–20 г/л (морская вода) на поверхность которой прикапывали несколько капель нефти. По мере образования нефтяного пятна определяли его диаметр и толщину образовавшейся пленки.

Результаты и их обсуждение

В лабораторных испытаниях использована средне вязкая нефть месторождения Каражанбас (рисунок 1).

Была исследована зависимость сорбционной способности полученных карбонизованных сорбентов на основе рисовой шелухи (КРШ) от количества сорбента, времени сорбции, толщины нефтяной пленки, а также числа циклов использования сорбента.

На рисунке 2 представлена зависимость сорбционной способности сорбентов от времени сорбции.

Как видно из представленных данных, максимальная сорбция нефти осуществляется в первые ее минуты (~3–4 минуты), после чего сорбент на основе поролон и карбонизата подсолнечной шелухи (ПКПШ – 300) в течение двух суток способен удерживать сорбированную нефть, тогда как сорбенты на основе пенополистирола и карбонизата рисовой шелухи ПКРШ-400 и модифицированный поролон (МП -300) спустя 4 часа активной сорбции начинают постепенно выпускать ее. Подобное поведение сорбентов может быть связано как с меньшим уровнем гидрофобности и олеофильности сорбентов на основе ПКРШ-400 и МП-300, так и разным строением полученных сорбентов.

Исследовалась сорбционная способность растительных материалов без участия полимеров. На рисунке 3 представлена зависимость сорбционной способности полученных сорбентов от количества взятого сорбента. С увеличением массы взятого сорбента количество сорбируемой им нефти постепенно растет. После достижения оптимального времени сорбции (4 ч), скорость активной



Рисунок 1 – Сорбция нефти Каражанбас

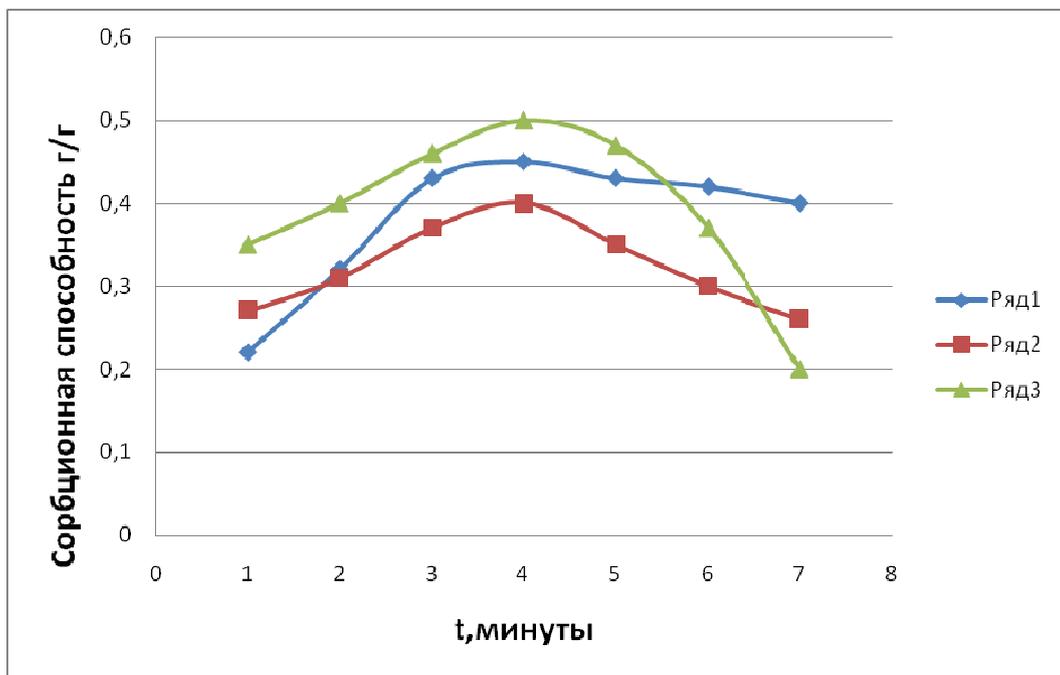


Рисунок 2 – Зависимость сорбционной способности сорбентов от времени сорбции:
1 – поролон + карбонизат подсолнечной шелухи (ПКПШ-300), 2 – пенополистирол + карбонизат рисовой шелухи (ППКРШ-400), 3 – модифицированный поролон (МП-300)

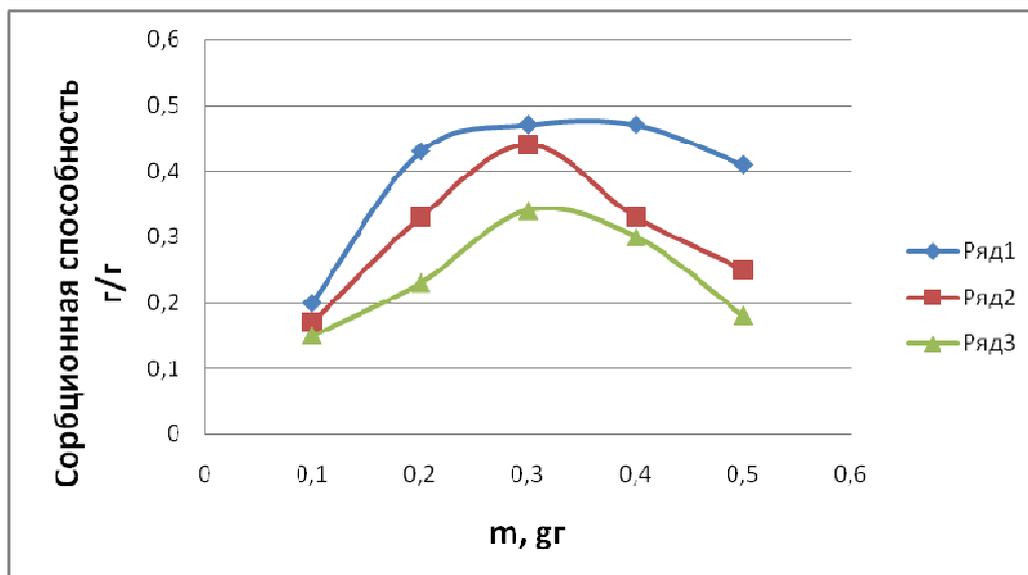


Рисунок 3 – Зависимость сорбционной способности сорбентов от массы растительных компонентов: ряд 1 – Карбонизат подсолнечной шелухи (КПШ-300), ряд 2 – Карбонизат рисовой шелухи (КРШ-400), ряд 3 – Карбонизат абрикосовой косточки (КАК-300)

сорбции заметно снижается, что объясняется, по-видимому, насыщением сорбентов нефтью, с одной стороны, и начинающимся процессом десорбции (в случае КРШ-400 и МП-300), с другой.

Была исследована также зависимость сорбционной способности полученных сорбентов от толщины нефтяной пленки (рисунок 4).

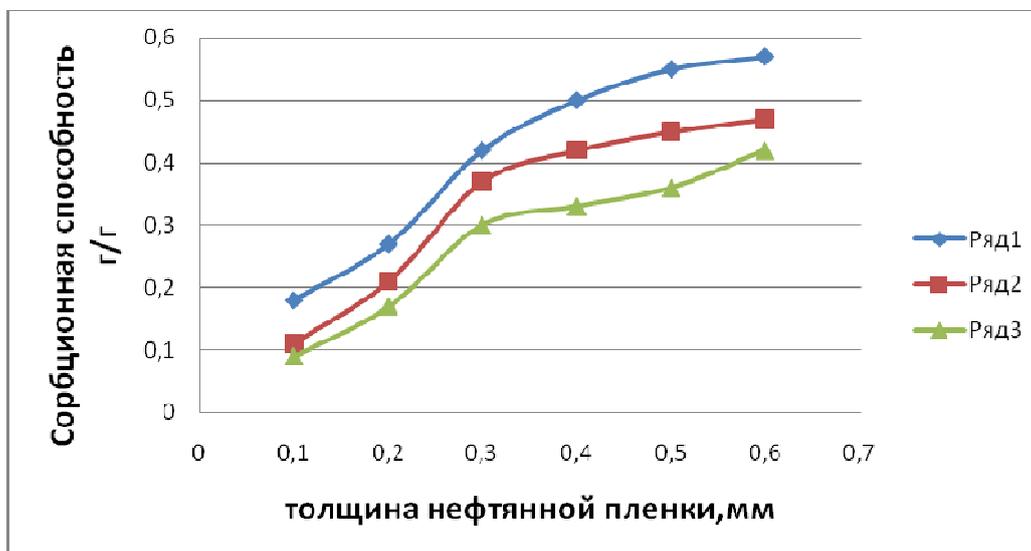


Рисунок 4 – Зависимость сорбционной способности сорбентов от толщины нефтяной пленки: ряд 1 – поролон + карбонизат подсолнечной шелухи (ПКПШ-300), ряд 2 – пенополистирол + карбонизат рисовой шелухи (ПКРШ-400), ряд 3 – модифицированный поролон (МП-300)

Известно, что максимальная поглотительная способность сорбентов проявляется при избыточном количестве поглощаемого нефтепродукта [6, 7].

Как видно из рисунка 4, увеличение толщины нефтяной пленки увеличивает нефтепоглощающую способность сорбентов.

Результаты исследований зависимости сорбционной способности полученных сорбентов от числа использованных циклов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимости сорбционной способности полученных сорбентов от числа использованных циклов

Цикл использования	Сорбционная способность, г/г		
	ПКШП-300	ПКРШ-400	МП-300
1	0,45	0,49	0,42
2	0,44	0,40	0,40
3	0,35	0,38	0,40
4	0,33	0,35	0,32

Регенерируемость сорбентов – одна из основных эксплуатационных характеристик последних. Полученные данные позволяют сказать о хорошей регенерируемости сорбентов и возможности их неоднократного использования.

Регенерация сорбентов осуществлялась центрифугированием промывкой углеводородным растворителем с последующей воздушной сушкой.

Данные таблицы 1 показывают, что проведенные исследования говорят о потенциальной возможности применения синтезированных нами сорбентов как в качестве сорбентов для удаления тонких нефтяных пленок.

Нами также были проведены исследования КРШ -400 на максимальное нефтепоглощение, в зависимости от его вязкости и физического агрегатного состояния, т.е. сорбируемый нефтепродукт, представлял собой нефть, масло, бензин и дизельное топливо.

В тех случаях, когда толщина слоя разлива нефти меньше толщины слоя сорбента, сбор нефтепродукта с поверхности воды происходит и за пределами размещения сорбента. Из таблицы 2 видно, что сорбент в наибольшей степени поглощает масло «Mobil», чем автомобильный бензин и дизельное топливо. Вероятно, это объясняется повышенным сродством сорбента к сорбируемому маслу.

По мере увеличения толщины пленки нефтепродуктов возрастает сорбционная способность сорбента.

Таблица 2 – Влияние толщины слоя нефти и нефтепродукта на сорбционную емкость сорбента – КРШ-400, г/г

Собираемый нефтепродукт	Толщина слоя, см	Количество (г/г сорбента) на собираемый нефтепродукт		Степень отжима, %
		поглощенного	отжатого	
Нефть месторождения «Кумколь»	4,1	38-40	28	86
Масло «Mobil»	1,1	53-60	43	87
Автомобильный бензин	3	32-33	25	78
Дизельное топливо	4	24-30	19	77

Из таблицы 2 видно, что при сборе относительно маловязких продуктов (бензина и дизельного топлива) отцеживание их излишки и реальные поглощающие свойства сорбента характеризуются величиной нефтепоглощения на уровне 30–40 г/г. Этот сорбент легко подвергается регенерации простейшим отжимом поглощенного нефтепродукта. Несмотря на высокое нефтепоглощение сорбента «КРШ-400» его применение в диспергированном виде недостаточно технологично и трудоемко из-за существенных технических затруднений, возникающих при распылении сорбента на поверхности разлива нефтепродукта и последующем сборе отработанного сорбента.

Поскольку производительность сорбента в значительной мере зависит от температуры окружающей среды, например, в условиях зимнего периода, нами также были исследованы влияние температуры среды и объемной массы сорбентов на основе абрикосовой косточки КАК-400 и рисовой шелухи КРШ-400.

В таблице 3 представлена температурная зависимость сорбционной емкости сорбентов (с объемной массой 50 г/см³ КАК-400 и КРШ-400 с объемной массой 150 г/см³) по нефти и нефтепродуктам в температурном интервале 10-50 °С.

Таблица 3 – Влияние температуры среды и объемной массы сорбентов на сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам, г/г

Объемная масса, г/см ³	Температура среды, °С	Сорбционная емкость сорбентов г/г			
		Нефть	Мазут	Дизельное топливо	Бензин
КАК-400 с объемной массой 50 г/см ³	10	9,3	7,4	1,6	1,4
	15	12,4	11,5	2,4	2,1
	25	15,6	16,2	3,5	3,0
	30	17,4	17,3	3,5	2,4
	35	20,4	21,4	2,4	–
	40	22,5	24,2	1,0	–
КРШ-400 с объемной массой 150 г/см ³	10	4,0	2,2	8,3	7,2
	15	5,3	2,5	9,2	8,1
	20	5,4	2,6	10,3	9,1
	25	6,2	3,4	11,4	12,1
	30	8,1	5,2	12,5	12,1
	35	8,8	6,3	12,4	–
	40	10,2	7,2	12,0	–

Анализируя данные таблицы 3, можно прийти к следующим закономерностям, в случае нефти и мазута увеличение температуры приводит к постоянному росту сорбционной емкости по нефти и мазуту у сорбентов КАК-400 с объемной массой 50 г/см³. При этом, установленный температурный предел для сорбентов не является пределом насыщения по нефти и мазуту. Максимальная сорбционная емкость для этих сорбентов составляет, соответственно – 22,5 и 24,2 г/г.

В случае бензина и дизельного топлива в сорбентах с КАК-400 с объемной массой 50 г/см³ с увеличением температуры максимальная сорбция по дизельному топливу достигается при температуре 30 °С и составляет 3,5 г/г. Дальнейшее увеличение температуры среды приводит, наоборот, к снижению сорбционной емкости сорбента по дизельному топливу. Это связано с тем, что в сорбентах КАК-400 достаточно большой размер ячеек, что способствует тому, что силы притяжения между молекулами сорбата бывают выше, чем между молекулами сорбата и сорбента, в результате которого часть жидкой фазы вытекает из ячеек твердого сорбента непосредственно в процессе взвешивания [8].

В этой же таблице 3 приводятся закономерности изменения сорбционной емкости сорбентов КРШ-400 с объемной массой 150 г/см³ от температуры. По аналогии, в данном случае, независимо от типа сорбата наблюдается закономерное увеличение сорбционной емкости от температуры. Это связано с тем, что с увеличением температуры вязкость нефти и нефтепродуктов уменьшается и, тем самым, ускоряется процесс миграции сорбата в диффузионную область мелкоячеистой макроструктуры сорбентов.

Однако здесь наблюдается обратная картина, сорбционная емкость по дизельному топливу и бензину выше чем у нефти и мазута. В данном случае мы сталкиваемся с особенностями протекания избирательной сорбции в сорбентах, их способностью селективно осуществлять сорбцию нефти и нефтепродуктов в зависимости от размера ячеек и объемной массы.

Для проведения расчета характеристик поверхностей разлитой нефти определяем диаметр ее разлива по следующей формуле:

$$D = \sqrt{\frac{1,274 \cdot G}{\rho \cdot h}}$$

Воспользовавшись справочными данными плотности нефти $\rho_n = 0,9$, г/м³; где G_n – общее количество разлитой нефти, приблизительно 50 г; и определив толщину $h = 0,5$ мм слоя нефти на поверхности воды, мы можем определить диаметр разлившейся нефти D , см.

$$D = \sqrt{\frac{1.274 \cdot G}{\rho \cdot h}} = \sqrt{\frac{1.274 \cdot 50}{0,9 \cdot 0,5}} = 11,89 \text{ см}$$

В результате проведенных исследований выяснилось, что проведенные исследования позволяют говорить о потенциальной возможности применения синтезированных нами сорбентов как в качестве сорбентов для удаления тонких нефтяных пленок.

На основе экспериментальных данных установлено, что максимальное нефтепоглощение достигается при равных соотношениях толщины слоя диспергированного сорбента с толщиной слоя разлива нефти т.е. в случае с маслом «Mobil» при толщине слоя 1,1 см сорбируется максимальное количество нефтепродукта 53–60 г.

Установлено, что независимо от типа нефтепродукта и объемной массы сорбента с увеличением толщины слоя нефтепродукта от 1 до 7,0 мм наблюдается общая тенденция роста их сорбционной емкости. Интересно при этом отметить, что максимальная сорбция для каждого типа нефтепродукта происходит на сорбентах с определенными значениями объемной массы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 268 с.
- [2] Рябчиков В.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛипринт, 2004. – 300 с.
- [3] Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
- [4] Горожанкина Г.И., Пинчукова Л.И. Сорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения // Трубопроводный транспорт нефти. – 2000. – № 4. – С. 12-17.
- [5] Бордунов В.В., Коваль Е.О., Соболев И.А. Полимерные волокнистые сорбенты для сбора нефти // Нефтегазовые технологии. – 2000. – № 6. – С. 30-31.
- [6] Luik H., Johannes I., Palu V., Luik L., Krwusement K. Transformation of biomass internal oxygen at varied pyrolysis conditions // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2004. – Vol. 79. – P. 121-127.
- [7] Rui-Qin Sun, Lin-Bing Sun, Yuan Chun, Qin-Hua Xu. Catalytic performance of porous carbons obtained by chemical activation // Carbon. – 2008. – Vol. 46, N 13. – P. 1757-1764.
- [8] Кахраманлы Ю.Н. Изотермы сорбции нефти и нефтепродуктов пенополивинилхлоридом // «Нефтепереработка и нефтехимия». – 2010. – № 12. – С.42-45.

REFERENCES

- [1] Kamenshikov F.A., Bogomolny E.I. Oil sorbents. M. Izhevsk: Institute of compute science, 2003, 268 p. (in Russ.).
- [2] Ryabchikov V.E. Modern methods of water preparing for industrial and domestic use. M.: De Leprint, 2004, 300 p. (in Russ.)
- [3] Kamenshikov F.A., Bogomolny E.I. Removal of oil products from the water surface and ground. M. Izhevsk: Institute of compute science, 2006, 528 p. (in Russ.).
- [4] Gorozhankina G.I., Pinchukova L.I. Sorbents for the collection of oil: Comparative characteristics and features of application. Pipeline transport of oil, 2000, N 4, 12-17 (in Russ.).
- [5] Bordunov V.V., Koval E.O., Sobolev I.A. Polymeric fibrous sorbents for oil collection. Oil and gas technologies, 2000, N 6, 30-31 (in Russ.).
- [6] Luik H., Johannes I., Palu V., Luik L., Krwusement K. Transformation of biomass internal oxygen at varied pyrolysis conditions. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2004, Vol. 79, 121-127 (in Eng.).
- [7] Rui-Qin Sun, Lin-Bing Sun, Yuan Chun, Qin-Hua Xu. Catalytic performance of porous carbons obtained by chemical activation. Carbon, 2008, Vol. 46, N 13, 1757-1764 (in Eng.).
- [8] Kahramanly Y.N. Sorption isotherms of oil and oil products with penopolivinilchloride. Refining and Petrochemistry, 2010, N 12, 42-45 (in Russ.).

ӨСІМДІК ТЕКТІ МҰНАЙ СОРБЕНТТЕРІНІҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАБІЛЕТТІЛІГІ

Д. А. Байсейтов, М. И. Тулепов, Ж. Арапбаева, Ш. Е. Габдрашова,
Г. А. Есен, К. К. Құдайбергенов, З. А. Мансұров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: мұнай сорбенті, сорбциялық қабілеттілік, мұнай қабыршағы.

Аннотация. Алынған сорбенттердің сорбциялық қабілеттілігінің сорбенттің мөлшеріне, сорбция уақытына, мұнай қабыршағы қалыңдығына, сондай-ақ сорбенттерді қолдану циклы санына тәуелділігі зерттелді.

Жасалған жұмыстар нәтижесінде, жүргізілген зерттеулер жұқа мұнай қабыршағын жоюға қолданылатын біз синтездеген сорбенттерді қолданудың потенциалдық мүмкіндігі жайлы айтуға мүмкіндік береді.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 69 – 73

THE INFLUENCE OF COMPOSITIONAL ORGANIC-MINERAL AND PHOSPHORIC FERTILIZERS ON THE YIELD OF FOODER CROPS

S. D. Fazylov¹, M. A. Abdykalikov¹, N. S. Yuschenko², M. N. Kozhevina³

¹Institute of organic synthesis and carbon chemistry, Karaganda, Kazakhstan,

²Karaganda research Institute of crop production and breeding, Kazakhstan,

³Omsk state agrarian university named after P. A. Stolypin, Omsk, Russia.

E-mail: iosu8990@mail.ru

Key words: organic and phosphorus fertilizers, fodder crops, variety, yield.

Abstract. Influence of composite organic-mineral humate-dung fertilizer on productivity of forage crops (a sorghum, millet, a sudanese grass) is studied. Results of productivity of green material of herbs with application of the organic-mineral fertilizers in comparison with introduction of phosphoric fertilizers are given. The received results indicate prospects of combined use of mineral and organic-mineral fertilizers at cultivation of forage crops on not irrigated sites. At calculation of optimum doses and combinations of organic and mineral fertilizers under various cultures the principle of a complex method of diagnostics of Ermokhin Yu.I. was used. Researches are conducted as on one-year, and long-term forage crops.

УДК 66.099.2

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ И ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ НА УРОЖАЙНОСТЬ ОДНОЛЕТНИХ КОРМОВЫХ КУЛЬТУР

С. Д. Фазылов¹, М. А. Абдыкалыков¹, Н. С. Ющенко², М. Н. Кожевина³

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан,

²Карагандинский научно-исследовательский институт растениеводства и селекции, Казахстан,

³Омский государственный аграрный университет им. П. А. Столыпина, Омск, Россия

Ключевые слова: органоминеральные, фосфорные удобрения, кормовые однолетние культуры, урожайность.

Аннотация. Изучено влияние композиционного органоминерального гуматно-пометного удобрения на урожайность кормовых культур (сорго, просо, суданская трава). Приведены результаты урожайности зеленой массы трав при применении органоминеральных удобрений в сравнении с внесением фосфорных удобрений. Полученные результаты указывают на перспективность совместного применения минеральных и органоминеральных удобрений при возделывании кормовых культур на неорошаемых участках. При расчете оптимальных доз и сочетания органических и минеральных удобрений под различные культуры использовался принцип комплексного метода диагностики Ермохина Ю. И. Исследования проведены как на однолетних, так и многолетних кормовых культурах.

Введение. Самая большая в Республике Казахстан Карагандинская область находится в зоне засушливых степей и полупустынь. Большая южная часть территории, малопригодная для возделывания зерновых, имеет громадный потенциал производства кормов.

При ориентации данного региона на производство животноводческой продукции изучение вопросов повышения продуктивности кормовых угодий приобретает актуальное значение. Однако при этом следует учитывать, что развитие кормопроизводства за счет мобилизаций естественных почвенных запасов питательных элементов без внесения органических и минеральных удобрений неизбежно приведет к истощению почвы и падению ее плодородия [1-3]. Минеральные удобрения в современной экономической обстановке очень дорогие, поэтому очевидным стало то, что в условиях ограниченного финансового обеспечения необходимо более требовательно определять приоритеты при решении проблемы управления плодородием почв и урожаем сельскохозяйственных культур. Представляется, что таким приоритетом должно стать внедрение технологий органического земледелия на основе гуминовых органоминеральных удобрений, получаемых из отходов угледобычи. Для Республики Казахстан перспективность использования гуминовых соединений, как природных стимуляторов роста растений и структурообразователей почв, определяется наличием значительных запасов углей (164,4 млрд. тонн) для их производства.

Методика проведения исследований

Нами проведено изучение эффективности композиционного органоминерального гуматно-пометного удобрения, полученного в Институте органического синтеза и углехимии РК (г. Караганда) на урожайность зеленой массы трав в сравнении с внесением фосфорных удобрений и при совместном внесении с фосфорными удобрениями. Ранее их влияние, содержащего аммофос, было исследовано на урожайность картофеля и яровой пшеницы [9-10]. При расчете оптимальных доз и сочетания органических и минеральных удобрений под различные культуры использовался принцип комплексного метода диагностики разработанный кафедрой агрохимии Омского аграрного университета под руководством Ермохина Ю.И. (ПРОД – Ом – СХИ) [4-8].

Адаптация данного метода к засушливым условиям Центрального Казахстана проводилась в стационарных опытах с однолетними и многолетними кормовыми травами. Опыт был заложен в четырехкратной повторности, размер фонов внесения удобрений 30x25 м (750 м²), площадь посева культуры 4x30 (120 м²), общая площадь занятая под опытом 3 га.

Изучалась эффективность органоминеральных удобрений при норме расхода 500 кг/га, на четырех культурах (сорго кормовое, суданская трава, просо кормовое, горохо-овсяная смесь) на различных фонах внесения фосфорных удобрений.

Условия проведения полевых исследований. Почвенно-климатические условия. Карагандинский научно-исследовательский институт растениеводства и селекции (ТОО «Карагандинский НИИРС») расположен в зоне умеренно-засушливых степей темно-каштановых почв. Рельеф местности характерен для Казахского мелкосопочника. Почва опытного участка темно-каштановая, по механическому составу она относится к тяжело-суглинистым. По результатам аналитических исследований почвы содержат: в пахотном горизонте гумуса от 2,8 до 3,22%, нитратного азота от 5 до 10 мг, обменного калия от 40 до 45 мг, подвижного фосфора до 2 мг на 100 г почвы. Объемный вес пахотного горизонта 1,1 г/см³. Общая скважность 58%.

Климат характеризуется резкой континентальностью и засушливостью. Зима холодная с сильной ветровой деятельностью продолжительностью до 218 дней. Весна с быстрым нарастанием положительных температур воздуха и частным возвратам холодов. Частые весенние сильные и сухие ветра, иссушающие мелкоземы с поверхности пахоты и принимающие характер пыльных бурь, приносят большой вред посевам и почвам. Лето жаркое, сравнительно короткое, в основном засушливое. Самый теплый месяц года июнь, средняя температура которого равна 21⁰. Среднегодовая температура +1,8⁰. Абсолютный максимум температура воздуха +40⁰, абсолютный минимум -49⁰. Первые осенние заморозки 20 августа, последние весенние 15 июня. Безморозный период составляет 92 дня. Сумма положительных температур 2300⁰.

Годовая сумма осадков по среднее- многолетним данным Центрально-Казахстанского НИИСХ (40 лет) составляет 305,3 мм. При этом за вегетационный период (май-август) их выпадает 136 мм, или 51% годовой нормы. Максимум осадков приходится на вторую половину лета (июль – август). Осадки, как правило, сочетаются с высокой температурой, что сильно снижает их значимость как фактора увлажнения. Осень короткая, обычно засушливая. Осадков выпадает от 25 до 30 мм.

Погодные условия за год проведения исследований. Условия 2013–2014 сельскохозяйственного года характеризуются так же как засушливые. Как и в предыдущие годы за осенний период количество осадков составило 62,5% от среднемноголетней нормы. За зимний период выпало 154,7% от многолетней нормы. За весенний период количество выпавших осадков практически было одинаковым со среднемноголетней нормой. Летний период был засушливым особенно в начале вегетации растений, количество выпавших осадков в июне составило всего 17,2% от среднемноголетней нормы. В июле количество осадков составило 59,4 мм, что на 36,2% было выше среднемноголетней нормы (таблица 1).

Таблица 1 – Метеоусловия сельскохозяйственного года (2013–2014 гг.)

Месяцы	Температура воздуха, °С		Осадки, мм	
	среднемесяч.	среднемногол.	за месяц	среднемногол.
Сентябрь	11,7	11,5	5,1	17,3
Октябрь	3,8	3,0	10,5	25,3
Ноябрь	-2,5	-7,0	25,3	22,8
Декабрь	-8,1	-13,3	45,3	20,6
Январь	-16,9	-15,8	19,6	22,1
Февраль	-20,3	-15,6	29,0	18,0
Март	-5,4	-9,4	24,3	18,6
Апрель	4,2	4,0	30,1	22,1
Май	14,1	12,9	23,1	36,2
Июнь	19,9	18,8	5,7	33,2
Июль	17,5	20,2	59,4	43,6
Фвгуст	19,6	18,0	23,7	25,5
За с-х год	–	–	301,1	305,3

Результаты исследований и их обсуждение

В июле количество выпавших осадков было выше среднемноголетней нормы, что благоприятно отразилось на водном режиме растений. Однако температурный режим был недостаточным для интенсивного роста теплолюбивых растений, таких как суданская трава и сорго. В этой связи величина урожайности этих культур оказалась недостаточно высокой по сравнению с уровнем урожайности получаемой в более благоприятные годы, и существенно не отличалась от менее урожайных культур: проса кормового и горохоовсяной травосмеси (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние минеральных и органоминеральных удобрений на урожайность зеленой массы однолетних кормовых культур, ц/га

Варианты внесения удобрений	Культуры			
	сорго кормовое	суданская трава	просо кормовое	горохо-овсяная смесь
Контроль (без внесения удобр.)	60,1	53,0	51,9	71,3
P ₃₀	66,4	62,1	63,7	81,4
P ₆₀	69,8	63,2	69,2	78,5
P ₉₀	66,0	63,6	77,1	79,3
P ₁₂₀	69,2	65,4	90,9	79,6
Орг.	73,6	57,8	80,3	81,7
P ₃₀ + Орг	74,8	62,9	100,8	102,2
P ₆₀ + Орг	72,9	62,2	98,8	106,0
P ₉₀ + Орг	73,9	65,0	102,9	107,5
P ₁₂₀ + Орг	73,1	59,4	103,2	107,6

Сдерживание ростовых процессов вегетативной массы теплолюбивых культур сорго и суданской травы в фазе интенсивного роста, в свою очередь сказалось и на их отзывчивости на внесенные минеральные и органоминеральные удобрения. На посевах сорго кормового внесение одних органоминеральных удобрений (вариант б) оказалось более эффективным, чем внесение фосфорных удобрений, на втором и третьем вариантах при внесении соответственно 30 и 60 кг д.в на га фосфорных удобрений. При совместном внесении прибавки урожая были равноценными.

На посевах суданской травы, при внесении фосфорных удобрений наблюдается тенденция увеличения урожайности зеленой массы с увеличенной дозы вносимых удобрений с 9,1 до 12,4 ц/га или 17,2 и 23,4%.

От применения органоминеральных удобрений увеличение урожайности произошло на 4,8 ц/га или на 9,1%. На фоне фосфорных удобрений положительного увеличения урожайности от применения органоминеральных удобрений не обнаружено. Наиболее высокая отзывчивость на внесение фосфорных и органоминеральных удобрений наблюдалась на посевах проса кормового. С повышением дозы действующего вещества фосфорных удобрений прибавка увеличивалась с 11,8 до 39,0 ц/га или от 22,7 до 75,1 %.

При внесении одних органоминеральных удобрений прибавка урожая составила 28,4 ц/га (54,7%). При внесении органоминеральных удобрений на фоне внесения фосфорных удобрений прибавка урожая повышалась до 48,9 ц/га (94,2%) на фоне 30 кг д.в фосфора и до 51,3 ц/га (98,8%) на фоне внесения 120 кг д.в на га. Аналогичная закономерность, только в несколько меньших величинах наблюдалась на посевах горохоовсяной травосмеси.

Результаты начатых исследований, несомненно, указывают на перспективность совместного применения минеральных и органоминеральных удобрений при возделывании кормовых культур даже на неорошаемом участке. Исследования будут продолжены как на однолетних, так и многолетних кормовых культурах, будет изучена эффективность применяемых удобрений с учетом их последствия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Афендулов К.П., Лантухова А.И. Удобрения под планируемый урожай. – М.: Колос, 1973. – 273 с.
- [2] Бобренко И.А. Диагностика минерального питания, величины и качества урожая сорговых культур на черноземах Западной Сибири: Автореф. дис. канд. с.-х наук. – Омск, 1997. – 18 с.
- [3] Болдырев Н.К. Листовая диагностика как метод прогнозирования качества урожая сельскохозяйственных культур // Сб.: Система удобрений и качества урожая. – М., 1980. – Вып. 59. – С. 29-33.
- [4] Ермохин Ю.И. Диагностика питания растений. – Омск, 1995. – 43 с.
- [5] Ермохин Ю.И. Почвенно-растительная оперативная диагностика «ПРОДОМ СХИ» минерального питания, эффективности удобрений, величины и качества урожая сельскохозяйственных культур. Монография. – Омск, 1995. – 208 с.
- [6] Ермохин Ю.И., Неклюдов А.Ф., Красницкий В.М. Программирование урожая. Монография. – Омск: Изд. ОмГАУ, 2000. – 84 с.
- [7] Михальская Н.В. Диагностика минерального питания, величины и качества урожая сена кострца безостого на лугово-черноземной почве Западной Сибири: Дис. ... к.с.н. – Омск, 2003. – 173 с.
- [8] Ермохин Ю.И. Оценка доли участия каждого элемента питания в создании прибавки урожая от NPK // Вестник ОмГАУ. – 2004. – № 3. – С. 37-38.
- [9] Фазылов С.Д., Абдыкалыков М.А. Способ получения комплексного органоминерального гуминового удобрения / Инновационный патент РК № 25875. Оpubл. 16.07.2012. – Бюл. № 7.
- [10] Фазылов С.Д., Абдыкалыков М.А., Ющенко Н.С., Исаков А.Р. Влияние композиционного органоминерального удобрения на урожайность картофеля и яровой пшеницы // Известия НАН РК. Сер. аграрных наук. – 2014. – № 5(23). – С. 68-73.

REFERENCES

- [1] Afendulov K.P., Lantuhova A.I. Fertilizer under the planned harvest. M.: Kolos, 1973. 273 p. (in Eng.)
- [2] Bobrenko I.A. Abstract. dis. cand. of sciences. Omsk, 1997, 18 p. (in Eng.)
- [3] Boldyrev N.K. Fertilizer system and the quality of the harvest. M., 1980, 59. 29p. (in Eng.)
- [4] Yermokhin Y.I. Diagnostics power plants. Omsk, 1995, 43 p. (in Eng.)
- [5] Yermokhin Y.I. Soil and plant operational diagnostics Cont Kai" mineral nutrition, the efficiency of fertilizers, size and quality of the crop. Monograph. Omsk, 1995, 208 p. (in Eng.)
- [6] Yermokhin Y.I., Neklyudov A.F., Krasnitsky C.M. Programming yield. Monograph. Omsk, 2000, 84 p. (in Eng.)
- [7] Michalski N.V. Diagnostics of mineral nutrition, size and quality of hay awnless brome on meadow-Chernozem soils of Western Siberia: Dis. ... c. agr. s. Omsk, 2003. 173 p. (in Eng.)

[8] Yermokhin Y.I. *Vestnik Omgaw*, **2004**. N 3. P. 37-38 (in Eng.).

[9] Fazylov S.D., Abdykalykov M. A. Method of production of complex organic humic fertilizers. Innovative patent N 25875. 16.07.2012. Bulletin N 7. (in Eng.).

[10] Fazylov S.D., Abdykalykov M.A., Yushchenko N.S., Iskakov A.R. News of the National academy of sciences of the RK. Series of agrarian sciences, **2014**. N 5(23). P. 68-73. (in Eng.).

КОМПОЗИЦИЈАЛЫ ОРГАНОМИНЕРАЛДЫ ЖӘНЕ ФОСФОРЛЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫҢ БІРЖЫЛДЫҚ ЖЕМ-ШӨПТИҢ ӨНІМДІЛІГІНЕ ӘСЕРІ

С. Д. Фазылов¹, М. А. Әбдіхалықов, Н. С. Ющенко², М. Н. Кожевина³

¹ҚР Органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан

²Қарағанды өсімдіктік және селекциялық ғылыми-зерттеу институты, Қазақстан

³П. А. Столыпин атындағы Омбы мемлекеттік аграрлық университеті, Омбы, Ресей

Тірек сөздер: органоминерал, фосфорлы тыңайтқыш, қоректік бір жылдық шөптер, өнімділік.

Аннотация. Композициялы органоминералды гуматты-тауық қауызы тыңайтқышының әртүрлі жем-шөптердің (сорго, тары, судан шөбі) өнімділігіне әсерлері зерттелді. Органоминералды тыңайтқыштардың фосфорлық тыңайтқышпен салыстырмалы жағдайда бірге қолданғандағы жасыл шөптер өнімділігіне әсері бойынша нәтижелері келтірілген. Алынған нәтижелер минералды және органоминералды тыңайтқыштарды су қолданылмайтын топырақтарда жем-шөптерді өсіруде қолданудың тиімділігін көрсетті. Органоминералды және минералды тыңайтқыштардың тиімді мөлшерлері мен қоспаларын есептеуде Ю. С. Ермохиннің диагностикалық кешенді есептеу әдістемесі қолданылды. Зерттеулер бір және көп жылдық жем-шөптерге қолданылды.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 74 – 78

**PERMITTIVITY AND ELECTRICAL RESISTIVITY
OF NANOSIZED CUPRATE- MANGANITES $\text{LnMg}_2\text{CuMnO}_6$ (Ln - La, Nd)**

**B. K. Kassenov¹, E. E. Kuanyshebekov², Sh. B. Kassenova¹,
Zh. I. Sagintaeva¹, A. A. Seysenova¹**

¹J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan,

²E. A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: kassenov1946@mail.ru

Keywords: rare earth, alkaline earth metals, cuprate-manganite, electrical resistivity, permittivity.

Abstract. On the LCR instrument in the range of 293-483 K the temperature dependences of the dielectric permittivity and electrical resistivity cuprate-manganites $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$ and $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$ are studied. It was found that in this range of temperature compounds exhibit variable conductivity: semiconductor and metal. In $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$ range of 293-343 K, the semiconductor, 343-353 K - metal, 353-393 K - semiconductor, 393-473 K - metal, 473-483 K – semiconductor permeability; $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$ in the range of 293-383 K - shows a semiconductor at 383-453 K - metal, at 453-463 K - semiconductor, at 463-473 K - metal and 473-483 K semiconductor conductivity. In addition, at certain temperatures indicated in giant compounds permittivity values (up to 10^7) appear, which also indicate the prospects for their use in microelectronics.

УДК 537.226.1+549.5+546.65:442

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ
И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ
КУПРАТО-МАНГАНИТОВ $\text{LnMg}_2\text{CuMnO}_6$ (Ln – La, Nd)**

**Б. К. Касенов¹, Е. Е. Куанышбеков², Ш. Б. Касенова¹,
Ж. И. Сагинтаева¹, А. А. Сейсенова¹**

¹ Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,

² Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан

Ключевые слова: редкоземельные, щелочноземельные металлы, купрато-манганит, электросопротивление, диэлектрическая проницаемость.

Аннотация. На приборе LCR в интервале 293-483 К исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электросопротивления купрато-манганитов $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$ и $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$. Установлено, что при этом интервале температуры соединения проявляют переменную проводимость: полупроводниковую и металлическую. У $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$ в интервале 293-343 К наблюдается полупроводниковая, 343-353 К – металлическая, 353-393 К – полупроводниковая, 393-473 К – металлическая, 473-483 К – полупроводниковая проницаемость; $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$ в интервале 293-383 К – проявляет полупроводниковую, при 383-453 К – металлическую, при 453-463 К – полупроводниковую, при 463-473 К – металлическую и при 473-483 К – полупроводниковую проводимость. Кроме того в указанном при определенных температурах у соединений появляются гигантские значения диэлектрической проницаемости (до 10^7), что также указывают на перспективу их использования в микроэлектронике.

Купраты и манганиты редкоземельных металлов, допированных оксидами щелочноземельных металлов обладают уникальными свойствами, как сверхпроводимостью и эффектом гигантского магнитного сопротивления [1].

Подвергаемые к электрофизическому исследованию наноразмерные купрато-манганиты $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$ и $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$ получены по керамической технологии из оксидов Ln, Nd, Cu(II), Mn(III) и карбонатов Mg и Ca [1, 2]. Наноразмерные $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$ и $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$ кристаллизуются в кубической сингонии [1, 2].

Измерение электрофизических свойств проводили на LCR-800 (измерители L, C, R) при рабочей частоте 1 кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме с временем выдержки при каждой фиксированной температуре. С этой целью были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм со связующей добавкой (~1,5 %).

Образцы соединений были спрессованы под давлением 20 кг/см². Далее они выдерживались в течение 8 часов при температуре 100°C с целью придания им достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученные образцы подвергались тщательной двухсторонней шлифовке. Применена двухэлектродная система, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты.

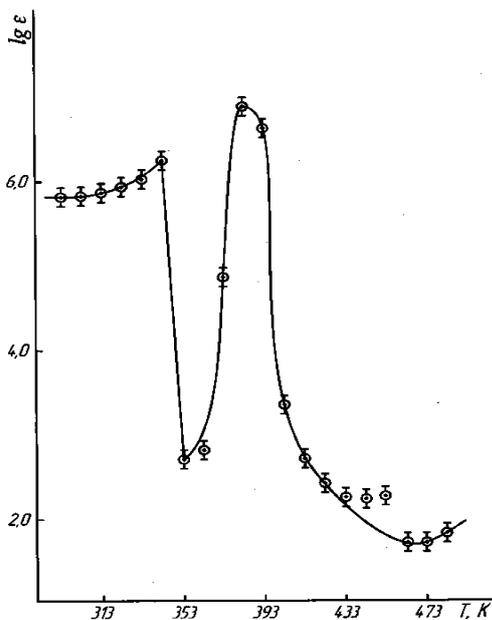
Диэлектрическая проницаемость определялась из электроемкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов. Для получения зависимости между электрической индукцией (D) и напряженностью электрического поля (E) использована схема Сойлера-Тауэра. Визуальное наблюдение D (E петли гистерезиса) проводилось на осциллографе С1-83.

Для сравнения электрофизических измерений купрато-манганитов сняты аналогичные характеристики BaTiO_3 в качестве эталонного вещества. Результаты измерений представлены в таблице и на рисунке.

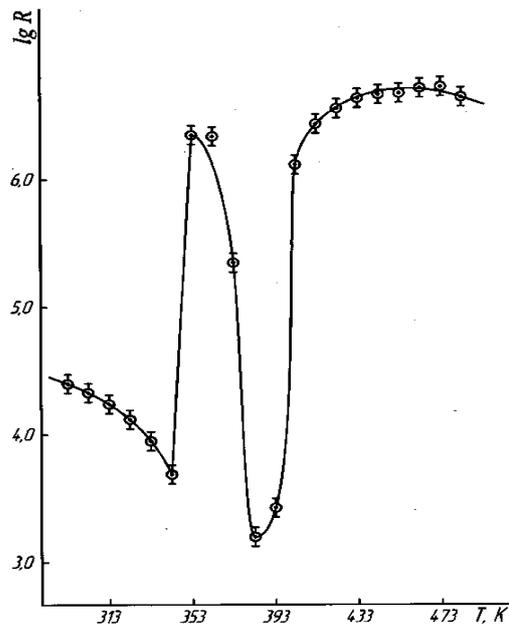
Зависимости электроемкости (C), диэлектрической проницаемости (ϵ) и электросопротивления (R) от температуры BaTiO_3 , $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$

T, K	C, пФ	R, Ом	ϵ	$lg\epsilon$	lgR
1	2	3	4	5	6
BaTiO_3					
293	4,2340	4763	1354	3,13	3,68
303	4,2530	5174	1360	3,13	3,71
313	4,2644	5379	1364	3,13	3,73
323	3,2832	5954	1370	3,14	3,77
333	4,3287	5614	1385	3,14	3,75
343	4,3711	6680	1398	3,15	3,82
353	4,4307	8666	1417	3,15	3,94
363	4,5006	10120	1440	3,16	4,01
373	4,5839	11360	1466	3,17	4,06
383	4,6572	11040	1490	3,17	4,04
393	4,7260	10350	1512	3,18	4,01
403	4,8041	9986	1537	3,19	4,00
413	4,8514	5848	1552	3,19	3,77
423	4,9411	4431	1581	3,20	3,65
433	5,0578	4203	1618	3,21	3,62
443	5,1773	3827	1656	3,22	3,58
453	5,3473	3772	1710	3,23	3,58
463	5,5571	3573	1778	3,25	3,55
473	5,7887	3190	1852	3,27	3,50
483	6,0587	3013	1938	3,29	3,48

<i>Продолжение таблицы</i>					
1	2	3	4	5	6
$\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$					
293	103,79	25030	657348	5,82	4,40
303	107,59	21590	681415	5,83	4,33
313	117,62	17240	744939	5,87	4,24
323	137,11	13230	868378	5,94	4,12
333	170,85	8987	1082068	6,03	3,95
343	281,83	4883	1784954	6,25	3,69
353	0,0808	2249000	512	2,71	6,35
363	0,1033	2207000	654	2,82	6,34
373	11,679	222500	73968	4,87	5,35
383	1230,5	1580	7793300	6,89	3,20
393	679,23	2664	4301863	6,63	3,43
403	0,3642	1326000	2307	3,36	6,12
413	0,0835	2770000	529	2,72	6,44
423	0,0412	3672000	261	2,42	6,56
433	0,0294	4375000	186	2,27	6,64
443	0,0274	4701000	173	2,24	6,67
453	0,0292	4828000	185	2,27	6,68
463	0,0085	5281000	54	1,73	6,72
473	0,0085	5388000	53	1,73	6,73
483	0,0109	4416000	69	1,84	6,65
$\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$					
293	1,5166	284100	10369	4,02	5,45
303	2,448	203000	16738	4,22	5,31
313	5,858	115300	40053	4,60	5,06
323	14,88	61280	101738	5,01	4,79
333	33,234	33380	227229	5,36	4,52
343	64,104	21070	438294	5,64	4,32
353	119,42	12730	816503	5,91	4,10
363	197,6	8241	1351038	6,13	3,92
373	315,95	5414	2160225	6,33	3,73
383	464,35	3793	3174871	6,50	3,58
393	342,23	4333	2339908	6,37	3,64
403	129,64	8527	886380	5,95	3,93
413	64,026	14040	437761	5,64	4,15
423	31,584	24360	215947	5,33	4,39
433	0,0381	5102000	261	2,42	6,71
443	0,02324	5592000	159	2,20	6,75
453	0,01885	7691000	129	2,11	6,89
463	0,02655	6696000	182	2,26	6,83
473	0,03861	6821000	264	2,42	6,83
483	0,04419	6558000	302	2,48	6,82

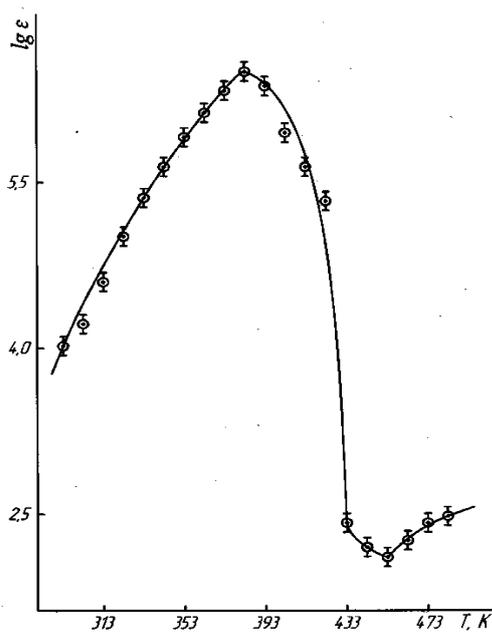


а

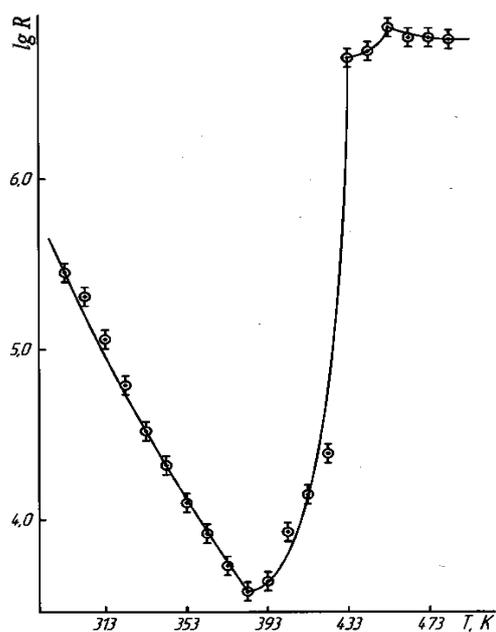


б

I



а



б

II

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и электросопротивления (б) $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6(\text{I})$ и $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6(\text{II})$ от температуры

Как видно из данных таблицы и рисунка, что в интервале 293-483 К соединения проявляют переменные типы проводимости.

$\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$. При $\Delta T = 293-343$ К – полупроводниковая, $\Delta T = 343-353$ К – металлическая, $\Delta T = 353-393$ К – полупроводниковая, $\Delta T = 393-473$ К – металлическая, $\Delta T = 473-483$ К – полупроводниковая проводимость.

$\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$. При $\Delta T = 293-383 \text{ K}$ – полупроводниковая, $\Delta T = 383-453 \text{ K}$ – металлическая, $453-463 \text{ K}$ – полупроводниковая, $463-473 \text{ K}$ – металлическая, $473-483$ – полупроводниковая проводимость.

Следует отметить, что кроме полупроводникового характера проводимости исследуемые наноразмерные купрато-манганиты при определенных температурах показывают очень высокие значения диэлектрической проницаемости, которые превышают аналогичные характеристики эталонного BaTiO_3 в тысячи раз.

ВЫВОДЫ

1. Впервые в интервале $293-483 \text{ K}$ измерены температурные зависимости, диэлектрической проницаемости наноразмерных купрато-манганитов $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$ и $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$.

2. Полупроводниковый характер проводимости и гигантские значения диэлектрической проницаемости при определенных температурах показывают, что соединения представляют определенный интерес для микроэлектроники.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 1.
- [2] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Толымбеков М.Ж., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б. и др. Способ получения наноразмерных частиц купрато-манганитов щелочноземельных и редкоземельных металлов состава $\text{LnM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{Ln} - \text{La, Nd}$; $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Заключение о выдаче Инновационного патента на изобретение Комитетом по правам Интеллектуальной собственности МЮ РК от 04.05. 2014 г.
- [3] Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И. и др. // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1243.

REFERENCES

- [1] Tretyakov Yu.D., Gudilin E.A. *Uspekhi khimii*, **2000**, 69, 1, 1 (in Russ).
- [2] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Tolymbekov M.Zh., Ermagambet B.T., Kasenova Sh.B. et al. A method for producing nanoparticles cuprates, manganites, alkaline earth and rare earth metals of $\text{LnM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{Ln} - \text{La, Nd}$; $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Conclusion extradition innovative patent for the invention of the Committee on Intellectual Property Rights MJ RK from 04.05. 2014. (in Russ).
- [3] Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I. et al. *Journal of nonorgan. chem.* **2014**, 59, 9,1243 (in Russ).

$\text{LnMg}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{Ln} - \text{La, Nd}$) НАНОӨЛШЕМДІ КУПРАТ-МАНГАНИТТЕРДІҢ ДИЭЛЕКТРЛІК ӨТІМДІЛІКТЕРІ МЕН ЭЛЕКТРҚАРСЫЛЫҚТАРЫ

**Б. Қ. Қасенов¹, Е. Е. Қуанышбеков², Ш. Б. Қасенова¹,
Ж. И. Сағынтаева¹, А. А. Сейсенова¹**

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан,

²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан

Тірек сөздер: сирек-жер, сирек-жер, сілтілік-жер металдары, купрат-манганит, электрқарсылық, диэлектрлік өтімділік.

Аннотация. LCR құралында $293-483 \text{ K}$ аралықта $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$ және $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$ купрат-манганиттерінің диэлектрлік өтімділіктері мен электрқарсылықтарының температураға тәуелділіктері зерттелді.

Қосылыстар келтірілген температуралар аралығында ауыспалы өткізгіштік көрсетеді: жартылайөткізгіштік және металдық $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$ қосылысында $293-343 \text{ K}$ аралықта жартылайөткізгіштік; $343-353 \text{ K}$ – металдық; $353-393 \text{ K}$ – жартылайөткізгіштік; $393-473 \text{ K}$ – металдық; $473-483 \text{ K}$ – жартылайөткізгіштік; $\text{NdMg}_2\text{CuMnO}_6$ қосылысында $293-383 \text{ K}$ аралықта жартылайөткізгіштік; $383-453 \text{ K}$ – металдық; $453-463 \text{ K}$ – жартылайөткізгіштік; $463-473 \text{ K}$ – металдық және $473-483 \text{ K}$ – жартылайөткізгіштік өтімділіктер байқалады. Бұдан басқа көрсетілген белгілі температураларда қосылыстар диэлектрлік өтімділіктердің (10^7 дейін) үлкен мәндерін көрсетеді, яғни бұл оларды микроэлектроникада қолдануға тиімді етеді.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 79 – 81

**SYNTHESIS AND X-RAY STUDIES OF ZINCATES-MANGANITES
OF $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca}$)****B. K. Kassenov¹, M. O. Turtubaeva², Sh. B. Kassenova¹, A. A. Seysenova¹,
Zh. I. Sagintaeva¹, E. E. Kuanyshbekov²**¹ J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan,² E. A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: kasenov1946@mail.ru

Keywords: lanthanum, magnesium, calcium, zincates-manganites, synthesis, X-ray analysis.**Abstract.** By the method of ceramic technology from oxides La, Zn, Mn (III) and carbonates of Mg and Ca new connections zincates-manganites of structure of $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ are synthesized. By the method of the X-ray phase analysis and the analytical method of an indication it is established that the received connections crystallize in a cubic syngony with the following parameters of a lattice: $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6 - a = 15,506 \pm 0,020 \text{ \AA}$, $Z = 6$, $V^0 = 3728,42 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{elem.cell.}} = 621,40 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{x-ray.}} = 6,24 \text{ г/см}^3$; $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6 - a = 14,019 \pm 0,030 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2755,19 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{elem.cell.}} = 688,80 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{x-ray.}} = 4,04 \text{ г/см}^3$.

УДК 542.91+621.386.8+546.654:31:47:711/.717

**СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЦИНКАТО-МАНГАНИТОВ $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca}$)****Б. К. Касенов¹, М. О. Туртубаева², Ш. Б. Касенова¹,
А. А. Сейсенова¹, Ж. И. Сагинтаева¹, Е. Е. Куанышбеков²**¹ Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,² Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан**Ключевые слова:** лантан, магний, кальций, цинкато-манганит, синтез, рентгенография.**Аннотация.** Методом керамической технологии из оксидов La, Zn, Mn(III) и карбонатов Mg и Ca синтезированы новые соединения–цинкато-манганиты состава $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$. Методом рентгенофазового анализа и аналитическим методом индицирования установлено, что полученные соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6 - a = 15,506 \pm 0,020 \text{ \AA}$, $Z = 6$, $V^0 = 3728,42 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}} = 621,40 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рентг.}} = 6,24 \text{ г/см}^3$; $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6 - a = 14,019 \pm 0,030 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2755,19 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}} = 688,80 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рентг.}} = 4,04 \text{ г/см}^3$.

Соединения на основе оксидов переходных (3d-, 4f-) элементов и щелочноземельных металлов обладают очень перспективными физико-химическими свойствами, как эффектом гигантского магнитного сопротивления, представляют интерес как твердотельные источники тока, материалы для считывания и хранения информации и др. [1-4].

В связи с вышеизложенными целью данной работы является синтез и рентгенографическое исследование цинкато-манганитов состава $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca}$).

Синтез цинкато-манганитов осуществляли методом керамической технологии с учетом стехиометрических количеств La_2O_3 (ос.ч.), Mn_2O_3 , ZnO , MgCO_3 , CaCO_3 квалификации «ч.д.а.».

Смеси указанных веществ, рассчитанные на конечный состав цинкато-манганитов тщательно перемешивались, перетирались и отжигались в муфельной печи «SNOL» при 800-1200°C в течение 20 ч. Перед каждым повышением температуры (800, 1000 и 1200°C) смеси охлаждались, перемешивались и перетирались. Низкотемпературный отжиг проведен при 400 °C в течение 20 ч.

Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений проводили на дифрактометре ДРОН – 2,0. Интенсивность дифракционных максимумов оценили по 100 балльной шкале. Индицирование рентгенограмм соединений проводили аналитическим методом [5]. Результаты индицирования приведены в таблице 1. Удовлетворительное согласие $10^4/d^2_{\text{эксп.}}$ и $10^4/d^2_{\text{выч.}}$ подтверждает правильность результатов индицирования. Установлено, что синтезированные цинкато-манганиты в кубической сингонии с параметрами решетки, представленными в таблице 2.

Таблица 1 – Индицирование Рентгенограмм цинкато-манганитов $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6(\text{I})$ и $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6(\text{II})$

J/J_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
I				
19	3,877	665,3	400	665,3
100	2,739	1333	440	1331
11	2,503	1596	611.532	1580
14	2,431	1692	621,540	1705
23	2,235	2002	444	2002
46	2,106	2255	721,552	2245
37	1,939	2660	800	2661
10	1,733	3330	840	3327
39	1,586	3976	844	4491
27	1,492	4492	10.2.2;666	4491
16	1,372	5312	880	5322
6	1,291	6000	12.0.0.	5988
7	1,273	6171	12.2.1;10.7.0	6196
14	1,228	6631	12.4.0	6653
9	1,218	6741	12.3.;877	6736
3	1,192	7038	13.0.0;12.5.0	7027
II				
10	3,890	660,8	320	660,8
14	2,821	1257	430; 500	1271
100	2,735	1337	431; 510	1322
7	2,598	1482	432; 520	1474
16	2,480	1626	440	1627
16	2,400	1736	433; 530	1728
30	1,935	2671	641; 720	2694
7	1,735	3322	652; 810	3304
16	1,696	3477	644; 820	3457
7	1,626	3782	750; 831	3762
7	1,477	4584	851; 930	4575
11	1,373	5305	862; 10.2.0	5287
14	1,364	5375	950	5388
8	1,228	6631	955; 11.3.1	6659
11	1,220	6719	882; 10.4.4	6710

Таблица 2 – Рентгенографические характеристики цинкато-манганитов $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}$)

Соединение	Параметр эл. яч. а, Å	Z	V^0 , Å	$V^0_{\text{эл.яч.}}$, Å ³	$\rho_{\text{рентг.}}$, г/см ³
$\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$	15,506±0,020	6	3728,42±0,07	621,40±0,01	6,24
$\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$	14,019±0,030	4	2755,19±0,09	688,72±0,02	4,04

Таким образом, впервые синтезированы цинкато-манганиты лантана, магния и кальция состава $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}$) и определены типы их сингонии и параметры решеток. Результаты исследований представляют интерес для кристаллохимии и направленного синтеза аналогичных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Красильников В.Н., Бакланов И.В., Переляева Л.А. // Труды симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». – Ростов на Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – Вып. 16, т. 1. – 245 с.
 [2] Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 1.
 [3] Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцова В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 197 с.
 [4] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Tengri Ltd», 2012. – 317 с.
 [5] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.

REFERENCES

- [1] Krasilnikov V.N., Baklanov I.V., Perelyaeva L.A. *Proceedings of the Symposium "Order, disorder and properties of oxides."* Rostov-on-Don. Publ. SKNC VSh JuFU APSN, **2013**, 16, 245 p. (in Russ).
 [2] Tretyakov Yu.D., Gudilin E.A. *Uspekhi khimii*, **2000**, 69, 1, 1 (in Russ).
 [3] Palguyev S.F., Gilderman V.K., Zemtsova V.I. *High-temperature oxide electronic conductors for electrochemical devices*. M.: Nauka, **1990**, 197 p. (in Russ).
 [4] Kasenov B.K., Bekтурганов N.S., Ermagambet B.T. et al. *Double and triple manganites alkali, alkaline earth and rare earth metal*. Karaganda: «Tengri Ltd», **2012**, 317 p. (in Russ).
 [5] Kovba L.M., Trunov V.K. *X-ray analysis*. M.: Publ. MSU, **1969**, 232 p. (in Russ).

$\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}$) ЦИНКАТ-МАНГАНИТТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ

Б. Қ. Қасенов¹, М. О. Тұртубаева², Ш. Б. Қасенова¹,
 А. А. Сейсенова¹, Ж. И. Сағынтаева¹, Е. Е. Қуанышбеков

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан,

²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан

Тірек сөздер: лантан, магний, кальций, цинкат-манганит, синтез, рентгенография.

Аннотация. Керамикалық технология әдісімен La , Zn , Mn(III) тотықтары мен Mg және Ca карбонаттарынан жаңа қосылыстар – $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ құрамды цинкат-манганиттері синтезделініп алынды. Рентгенфазалық талдаумен және аналитикалық әдіспен индицирлеумен алынған қосылыстардың тор көрсеткіштері келесідей кубтық сингонияда кристалданатыны анықталды: $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6 - a = 15,506 \pm 0,020 \text{ \AA}$, $Z = 6$, $V^0 = 3728,42 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}} = 621,40 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рентг.}} = 6,24 \text{ г/см}^3$; $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6 - a = 14,019 \pm 0,030 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2755,19 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}} = 688,80 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рентг.}} = 4,04 \text{ г/см}^3$.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 82 – 85

COMPOSITES BASED ON TITANIUM NITRIDE PREPARED BY SHS IN CONDITION OF HIGH PRESSURE NITROGEN

A. N. Alipbaev, R. G. Abdulkarimova, Zh. Korkembay,
S. M. Fomenko, V. E. Zarko, Z. A. Mansurov

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: tulepov@rambler.ru

Keywords: titanium nitride, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), composite materials (CM).

Abstract. The article investigated the recovery processes of aluminothermic solid combustion in the mode under a nitrogen atmosphere in the installation of high pressure to obtain nitride composites. The properties of the synthesis products obtained at various nitrogen pressures

УДК 666.76.666.9.043.2

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ АЗОТА

A. N. Алипбаев, Р. Г. Абдулкаримова, Ж. Көркембай,
С. М. Фоменко, В. Е. Зарко, З. А. Мансуров

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

Ключевые слова: нитрида титана, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), композиционных материалов (КМ).

Аннотация. В работе исследованы процессы алюмотермического восстановления в режиме твердофазного горения в среде азота в установке высокого давления с целью получения нитридсодержащих композитов. Определены свойства продуктов синтеза, полученных при различных давлениях азота.

Введение. Композиционные материалы, на основе тугоплавких соединений – это материалы в которых весьма заинтересовано современное материаловедение, благодаря таким свойствам, как высокая вязкость разрушения, повышенная термостойкость и высокая износостойкость. Кроме того, большое количество научных исследований в последнее время посвящено нанокристаллическим тугоплавким материалам, в связи с так называемым размерным эффектом, который позволяет повышать технологические свойства в несколько раз[1]. Поэтому особое внимание уделяется именно наноразмерным композиционным материалам, на основе тугоплавких соединений. Методом, который позволяет получать композиции на основе нитридов, карбидов и карбонитридов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с использованием неорганических азидов (СВС-Аз) и галоидных солей. Перспективы его использования обусловлены простотой технологического оборудования, небольшой продолжительностью, экономичностью процесса и высокой степенью чистоты целевых продуктов, что главным образом сказывается на физико-химических и механических свойствах конечного изделия [2].

Нитрид титана и композиционные материалы на его основе широко используется в современной промышленности. Но существующие способы его получения (сжигание титановых

образцов в специальных реакторах в среде азота при избыточном давлении до 100 атм.) не могут удовлетворять всем запросам современной техники. [3]. Нитриды и лигатуры на их основе нашли применение как источники азота при выплавке перспективных высокоазотистых сталей [4]. Наиболее высокопроизводительным и экономичным способом получения нитридов переходных металлов IV-VI групп является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [5], в основе которого лежит экзотермическая реакция горения металлических порошков в атмосфере азота. В последние годы возник интерес к проблеме влияния наноструктурированности исходных реагентов, достигаемой с помощью механоактивации (МА) в высокоэнергетических активаторах, на параметры СВС и структурно-фазовое состояние продуктов [6]. Актуальной задачей получения высокотемпературной нитридной керамики при высоких давлениях реагирующего азота входит не только синтез соединений, но также и формирование структуры материала, его геометрической формы [7]. В работе приведены результаты исследований некоторых особенностей образования нитрид титана композитов в прессованных образцах в системе Al – TiO₂ – C при различных давлениях азота.

Экспериментальная часть

СВ-синтез в условиях высокого давления азота проводился на цилиндрических образцах диаметром 2 см и высотой 4 см, изготовленных прессованием порошковых смесей с добавлением золя кремнезема. Эксперименты проводились на исследовательской установке высокого давления. Основным элементом служит корпус реактора, выполненный из толстостенной стали емкостью 45 литров, снабженный верхней и нижней крышкой. Для термодарных выводов и подачи электроэнергии в нижней крышке установлены токоподводные штуцеры. Подача и выпуск газа осуществляется через гибкие шланги высокого давления, снабженные быстроразъемными соединениями, установленными на верхней крышке. Для увеличения концентрационных пределов проведения СВ-синтеза внутри реактора размещена трубчатая нагревательная печь, позволяющая предварительно нагреть исследуемый образец до 1000 °С. Для контроля измерения температурных данных процессов СВ-синтеза использовалась компьютерная установка регистрации температур. Топографию и микроструктуру поверхности образцов, а также качественный и количественный анализ состава в точечных областях осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-6510LA «JEOL».

Результаты и обсуждение

Тщательно перемешиваем на воздухе исходной порошок. Загружали цилиндрическую пресс-форму и методом прессования приготавливали образцы. Эксперименты проводились в реакторе высокого давления, где в процессе нагрева до температуры 950–1000 °С происходило самовоспламенение образцов.

Давление азота изменялось от 0 до 20 атмосфер. Составы экспериментальных образцов приведены в таблице.

Составы исходных экспериментальных образцов

Компонент	Содержание, % масс.			
	20	25	30	35
Al	20	25	30	35
TiO ₂	65	60	55	50
C	10	10	10	10
Si	5	5	5	5

Важнейшим параметром, влияющим на формирование структуры композита и его физических свойств, является температура горения (рисунок 1). С увеличением давления азота температура горения монотонно убывает. Это обусловлено тем, что тепловыделение экзотермических составов происходит за счет алюмотермического восстановления оксида металла. А с увеличения давления азота теплоотдача образцов увеличивается, что приводит к увеличению теплотерь и снижению температуры горения в системе.

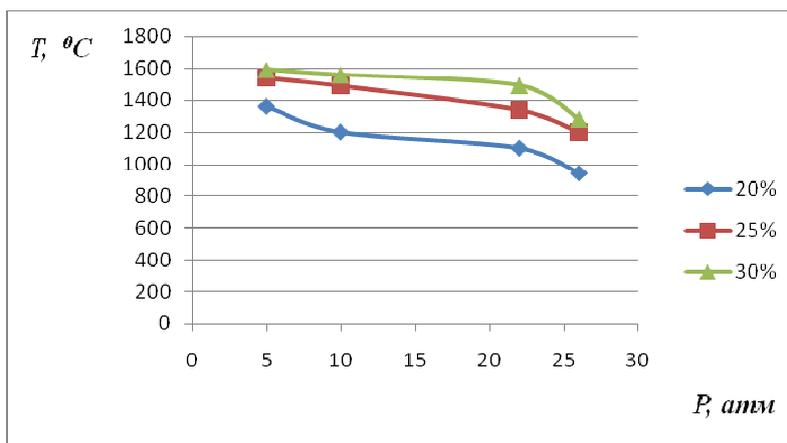


Рисунок 1 – Зависимости температуры горения от давления азота в системе Al – TiO₂ – C – N₂

Определены основные физико-механические характеристики синтезированных нитридсодержащих композитов. На синтезированных образцах (рисунок 2) определялись пределы прочности на сжатие. Увеличение давления азота и содержания алюминия для всех образцов приводит к возрастанию прочности во всем интервале изменения давления азота.

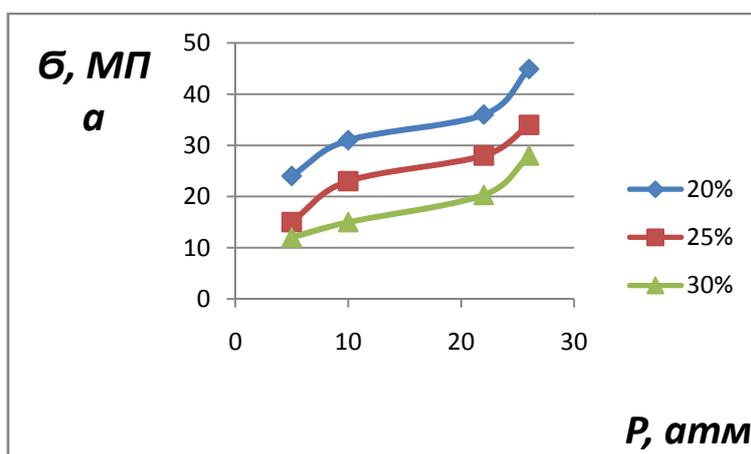


Рисунок 2 – Зависимости прочности образцов от давления азота

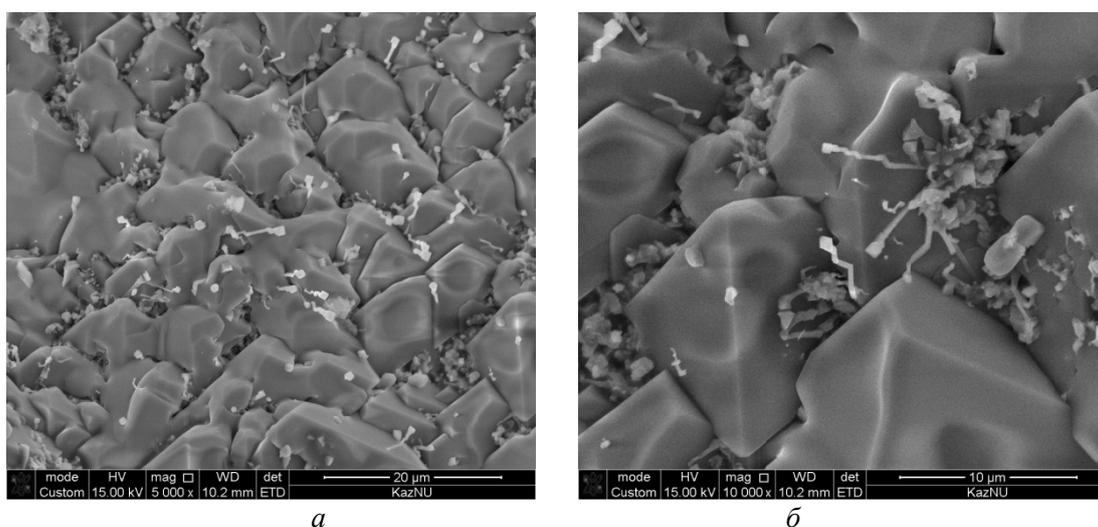


Рисунок 3 – Микроструктура участка поверхностного слоя при различном увеличении: *а* – увеличение в 5000 раз; *б* – увеличение в 10 000 раз

Изучение микроструктур на сколах исследуемых образцов показало не только морфологическое отличие структуры композита от поверхности к центру, но и различие в фазовом и химическом составе продуктов синтеза. Микроструктура поверхностного слоя (рисунок 3) представлена в виде угловатых и объемных кристаллов серого цвета предположительно сложных нитридов, размером 5–10 мкм между которыми расположены наноразмерные продолговатые кристаллы ломаной формы силицида титана.

Полученные результаты показывают, что процессы СВС в многокомпонентных системах в азотной среде под высоким давлением позволяют получать нитридосодержащие композиционные материалы, обладающими не только высокой огнеупорностью, но и высокими прочностными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов // *Машиностроение*. – М., 2007. – № 1. – 526 с.
- [2] Хусаинова Т.Н., Титова Ю.В. Получение композиции нитридов титана и алюминия методом СВС-Аз из системы «Ti-xAl-Na₃-NH₄F» // Сб. тезисов: Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий. – 2014. – 232 с.
- [3] Королев Д.В., Суворов А.К., Суворов К.А., Панов И.А. Механизм синтеза нитрида титана из гидрида методом СВС // *Россия: Санкт-Петербургский государственный технологический журнал*. – 2013. – С. 181-182.
- [4] Рашев Ц. Высокоазотистые стали. – София : Изд-во болгарской АН, 1995. – 286 с.
- [5] Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis // *J. Mater. Chem.* – 2004. – Vol. 14. – P. 1779-1786.
- [6] Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // *Успехи химии*. – 2004. – № 72. – С. 157-171.
- [7] Фоменко С.М., Дильмухамбетов Е.Е., Мансуров З.А., Коркембай Ж., Алипбаев А.Н. Получение нитридосодержащих композитов на основе циркона и оксида кремния в установке высокого давления методом СВС // VIII Международной симпозиум «Физика и химия углеродных материалов», 2014 г. – Алматы. 2014. – С. 360-365.

REFERENCES

- [1] Amosov A.P., Bichura G.V. Azide technology SHS micro- and nano nitrides. *Mechanical engineering*. M., **2007**, 1, 526 p.
- [2] Khusainova T.N., Titov V. Preparation of a composition of titanium and aluminum nitride by SHS-Az system of «Ti-xAl-Na₃-NH₄F». *Fundamental Problems of the new materials and technologies. Collection of abstracts* **2014**, 232 p.
- [3] Korolev D., Suvorov A.K., Suvorov K.A., Panov I.A. The mechanism of the synthesis of titanium nitride hydride by SHS. *Russia: St. Petersburg State Technological Journal*, **2013**, 181-182.
- [4] Rashev Ts. *High-Carbon Steels*. Sofia: Publishing House of the Bulgarian Academy of Sciences, **1995**, 286 p.
- [5] Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1779-1786.
- [6] Sychev A.E., Merzhanov A.G. Propagating high-temperature synthesis of nanomaterials. *Usp.* **2004**, 72, 157-171.
- [7] Fomenko S.M., Dilmuhambetov E.E., Mansurov Z.A., Korkembay Zh., Alipbaev A.N. Getting nitride composites based on zircon and silicon oxide in a high-pressure method SHS. *VIII International Symposium and Physics chemistry of carbon materials in 2014*. *Almaty*, **2014**, 360-365.

ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДАҒЫ АЗОТ ГАЗЫ ҚАТЫСЫМЕН ӨЖС ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН ТИТАН НИТРИДІ НЕГІЗДЕГІ КОМПОЗИТТЕР

А. Н. Алипбаев, Р. Г. Абдулкаримова, Ж. Көркембай, С. М. Фоменко, В. Е. Зарко,
З. А. Мансұров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: титан нитриді, өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез (ӨЖС), композициялық материалдар (КМ).

Аннотация. Жұмыста қатты фазалы жану (ӨЖС) режимінде жоғары қысымдағы азот атмосферасында алюминотермиялық тотықсыздану процесінде нитридті композиттерді зерттеу баяндалған. Алғынған синтез өнімінің қасиеттерін әртүрлі азот қысымымен анықтау нәтижесі көрсетілген.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 86 – 94

CONDITION FOR THE FORMATION OF HYDROPHOBIC SOOT

B. T. Lesbaev, M. Nazhipkyzy, Z. A. Mansurov, G. O. Tureshova, D. A. Alimbay

Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: turesheva.gulmira@mail.ru

Key words: hydrocarbons, burning, superhydrophobic soot, hydrophobic sand surface, nanoparticles.

Abstract. The article is devoted to the problem of creating today hydrophobic coatings and materials, with contact angles of water leakage and more than 1,200 small angle to the horizontal surface. In the present study provides an overview of research on the conditions of formation of superhydrophobic soot from the combustion of hydrocarbons and plastic waste. Proved that the superhydrophobic properties of soot due to its structure. The structure and properties of the resulting carbon black were studied by transmission electron microscopy and Raman scattering. Found that soot particles are of spherical shape with dimensions of 20 - 50 nm, to form complex structures in the form of pearls, with varying degrees of branching. The analysis of the Raman spectra showed the presence in the obtained samples of several modifications of carbon. With the use of carbon black was created hydrophobic sand. The proposed method allows hydrophobize not only the surface layer of sand, but its bulk density, which greatly improves the quality of protection against the ingress of moisture. The studies were conducted at the Institute of Combustion Problems.

УДК 661.666.1:66.092

ГИДРОФОБТЫ КҮЙЕНІҢ ТҮЗІЛУ ШАРТТАРЫ

М. Нәжіпқызы, Б. Т. Лесбаев, З. А. Мансұров, Г. О. Төрешова, Д. А. Әлімбаев

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: көмірсутектер, жану, супергидрофобты күйе, гидрофобты құм, электронды-микроскопиялық зерттеулер, нанобөлшектер.

Аннотация. Мақала, қазіргі таңдағы өзекті мәселелердің бірі болып табылатын, судың аймақтық ағу бұрышы 120° жоғары болатын және беттіктің көкжиекке иілу бұрышы аз болатын гидрофобты қабат және материал алуға арналған. Ұсынылған жұмыста, көмірсутекті және полиэтилен қалдықтарын жағу барысында алынған супергидрофобты күйенің түзілу шарттарын зерттеу ғылыми жұмыстары келтірілген. Күйенің супергидрофобты қасиеті оның құрылымына байланысты екені дәлелденген. Түзілген күйенің құрылымы және қасиеті электронды микроскопия және комбинациялық шашырау әдістері арқылы зерттелді. Өлшемі 20-50 нм сфера тәрізді күйе бөлшектері, әр түрлі тармақталу дәрежесіндегі маржан түрінде күрделі құрылым түзілетіндігі көрсетілді. Спектрлердің комбинациялық шашырату анализінің көрсеткіші бойынша алынған үлгілерде көміртектің бірнеше модификациясы бар екендігі анықталды. Алынған күйені пайдаланып гидрофобты құм жасалды. Ұсынылған әдіс бойынша түйіршіктердің беттік қабатын ғана емес сонымен қатар оның көлемдік салмағына гидрофобты қасиет беріледі. Сол арқылы ылғалдан қорғау қасиетін айтарлықтай жоғарылатады. Зерттеу жұмыстары Жану мәселесі институтында жүргізіледі.

Аса ылғалдылық – ғимарттар мен құрылымдардың бұзылудың негізгі себебі болып табылады. Құрылыс жасақтарына судың кіруінің салдарынан коррозияға және деформацияға ұшырайды, кеуекті құрылыс материалдарында сызаттардың пайда болуының салдарынан конструкцияның беріктігі төмендеді. Алайда бұл мәселені гидрофобты су жұқтырмайтын материалдар арқылы

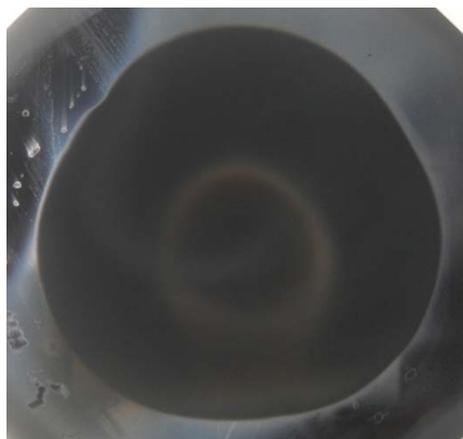
кірпіш, бетон, штукатурка, гипс, асбоцемент сияқты материалдарға су жұқтырмайтын қасиет беру арқылы шешуге болады. Сонымен қатар гидрофобты гидроизоляциялық материалдар бетонға және железобетонды конструкциялардың, әсіресе агрессивті және жағымсыз орталарда орналасқанда конструкциялардың суыққа және коррозияға төзімділік қасиетін арттырады. Қазіргі таңда гидрофобты материалдардың сұрыптамасына таңдау көп. Бұл сілтілік металдардың алкилсиликонаттары болуы мүмкін, полиметилгидридсилоксаны, әр түрлі композициялар және эластомерлер. Заманауи гидрофобты материалдарды қолдану, қоршаған ортаның агрессивті компоненттерінен берік қорғанысты қамтамасыз етеді, кеуекті материалдар көмегімен су жұқтыру қасиетін төмендетеді, құрылыс материалдарының сыртқы көрінісін жақсартады. Бірақ уақыт өте су гидрофобты материалдың құрамын шая бастайды, сол себепті белгі бір интервалмен гидрофобты кабатты жаңартып отыру қажет. Бұл материалдың қымбат басғасын ескеретін болсақ, экономикалық маңызын ескеру қажеттігін көрсетеді.

Бүгінгі таңдағы маңызды маселенің бірі болып, экономикалық тиімді және қолданысы эффективті болатын гидрофобты композициялық материалдарды өндірудің қажеттілігі туындауда. Қазіргі таңда жалыннан гидрофобты көміртекті беттіктерді синтездеу тақырыбына байланысты көптеген зерттеу жұмыстары жарыққа шыққан [1-7]. Барлық аталған зерттеулердің көрсеткіші бойынша салыстырмалы түрде ең арзан, қолжетімді шикізат күйе болып табылады, гидрофобты қасиетке ие және гидрофобты қаптау жасағанда толтырғыш ретінде қызмет атқара алады. Күйенің басты кемшілігі болып, оның сумен әрекеттесуі көміртектің нанокұрылымдық құраушыларының қозғалысын тудырады, жаңа құбылымдардың түзілуі гидрофобты қасиеттердің жойылуына алып келеді. Бірақ, егер күйені алу кезінде отынды арнайы жағдайларды өртеп алатын болсақ, ол сумен әрекеттескен кезде өзінің гидрофобты қасиетін сақтап қалады, және мұндай күйені келешекте, әр түрлі материалдарға суға төзімділік және су жұқтырмайтын қасиет беру үшін қолдануға болады. Келтірілген жұмыстарда [8-13] метаның, пропанның, ацетиленнің және полиэтилен қалдықтарын жануы кезінде күйенің түзілу процесінің зерттеу нәтижелері келтірілген.

Жану процесіндегі, супергидрофобты қасиетке ие күйені алудың зерттеу жұмыстары, жану маселелері институтында (Алматы қ.) жасалған тәжірибелік қондырғыларда жүргізілді. Күйе бөлшектерінің қалыптасу үрдісін энергияның жоғалу салдарынан, белгілі бір деңгейінде тұрақтандыра аламыз. Сонымен пропан-оттегі жалынын зерттеу кремний, никель және тот баспайтын болат жалпақ тіліктерін, жалынның әр түрлі биіктігінде ұстау арқылы жүргізілді. Жанарғы құрылғысының тәжірибелік қондырғысы 1-суретте көрсетілген.



1-сурет – Тәжірибелік қондырғының кескіні

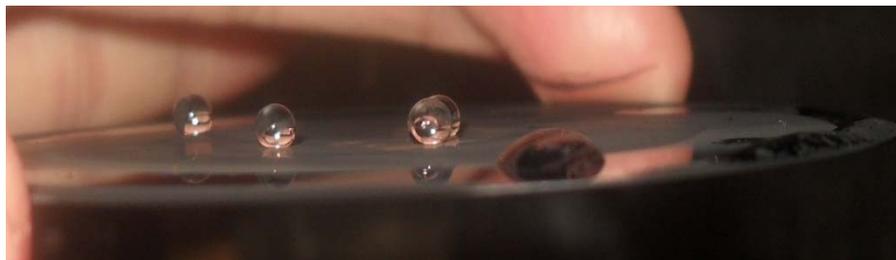


2-сурет – Жалынның әсеріне ұшыраған, кремнилі диск

Подложканың бетінде орташа қалыңдығы 1–1,2 мм болатын күйенің түзілуі жүреді. 2-суретте келтірілген үлгіден кремнилі подложканы қолдану арқылы алынған. Подложканың бетіне отырған күйенің 3 зонаға бөлінгенін көзбен көре аламыз (визуалды). Орталық сұр зона қоңыр зонамен қоршалған, ол өз кезегінде сыртынан кара зонамен қоршалған. Подложканың бетіндегі күйе бөлшектерінің зоналық түзілуі жалынның әр түрлі аумақтарында айрықша қасиетке ие күйе бөлшектері түзілгендігі жайлы мәлімет береді.

Бұл құбылыстың негізгі себебі болып, жалын көлемінің аумағындағы температура градиентінің біркелкі еместігі. Бұл тәуелділікті жалынға тотықтырғыштың диффузиясының лимитірілеуімен түсіндіруге болады, жалынның шеткі бөлігіне қарағанда, ортаңғы бөлігі отынға байырақ болып келеді.

3-суретте, кремнилі подложкада алынған, күйе беттігіне су тамшысын тамызған кескіні келтірілген. Жақын қырынан су тамшысының, кремнидің таза беттігінде орналасқанын байқай аламыз, беттікпен жұғу бұрышы 50° көрсетеді. Бұл беттіктің гидрофильді екендігін білдіреді. Қалған тамшылар күйе бетінің 3 зонасына орналасқан. Сәйкесінше сұр зонаның жұғу бұрышы

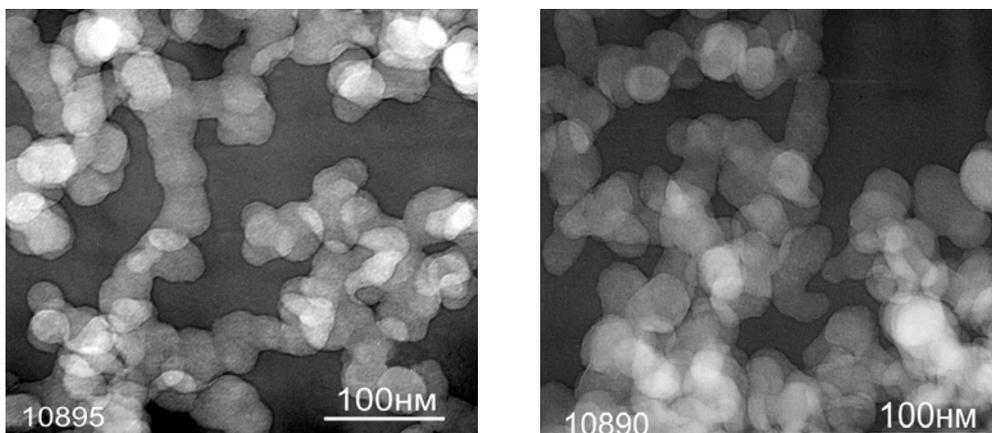


3-сурет – Кремнилі подложкада синтезделген күйе беттігіндегі су тамшылары

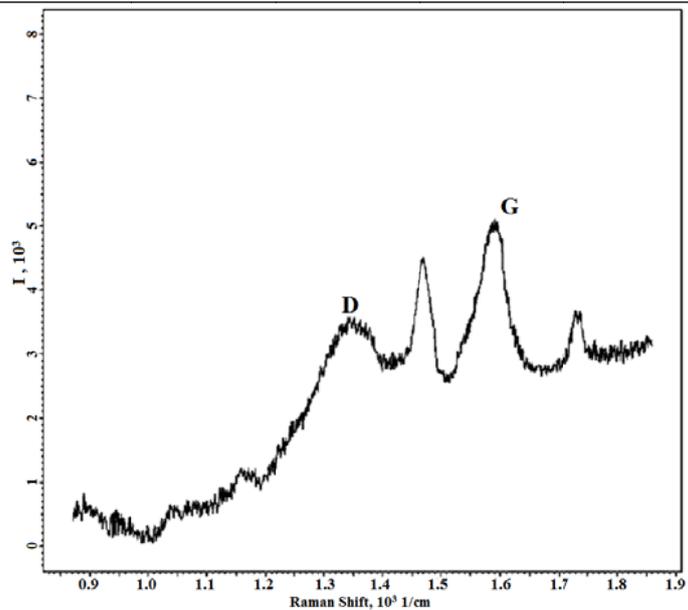
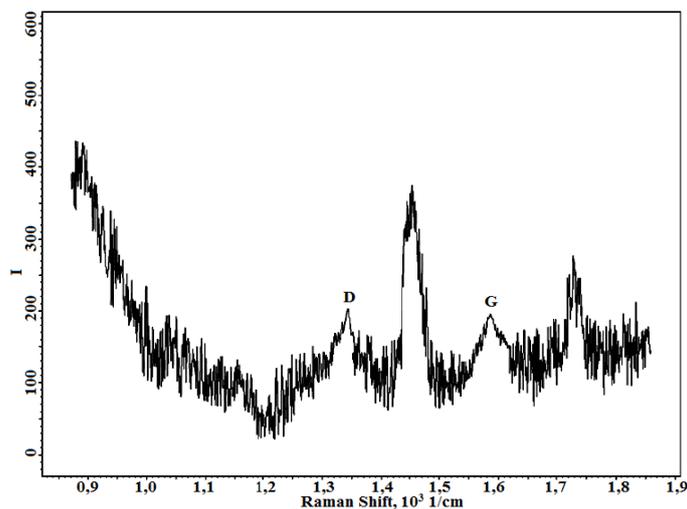
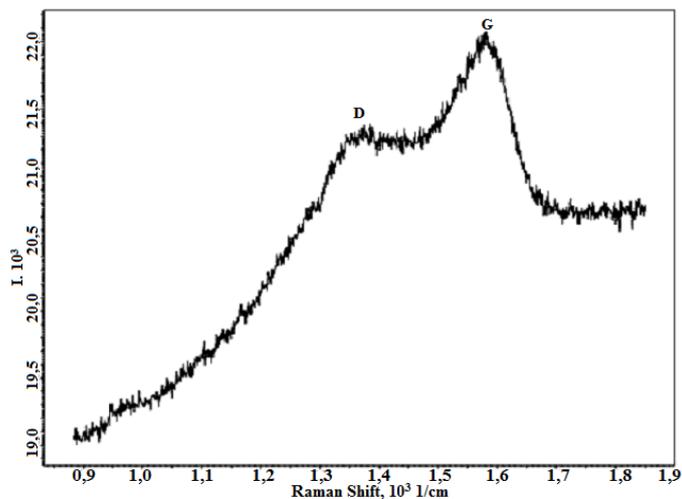
135° , қоңыр зона – 155° және сыртқа зона – 145° Алынған мәліметтердің көрсетуінше подложканың беттігіне отырған күйенің анықталған зоналарында супергидрофобты қасиет көрсетіледі. Күйе бөлшектерін никель подложкасы және тот баспайтын болаттан жасалған подложкасына отырғызылғанда ұқсас нәтижелер алынды.

Синтезделген күйенің суға қанығуын супергидрофобиялық қасиетінің сақталуын анықтау үшін тәжірибелік зерттеулер жүргізілді [12]. Ол үшін алынған күйені 70% спирт және судың ерітіндісіне батырып, тегіс беттікке жағып және кептірілгеннен кейін оның гидрофобиялық қасиеті зерттеледі.

Жүргізілген зерттеулердің көрсетуі бойынша, орындалған операциялардан кейін күйенің толығымен супергидрофобиялық қасиеті сақталған. Алынған мәліметтер бойынша, күйенің супергидрофобиялық қасиеті оның құрылымына байланысты екендігіне дәлел бола алады. Подложкада алынған күйенің құрылымы мен қасиеті жайлы толық мәлімет алу үшін, электронды-микроскопиялық зерттеулер және комбинацияланып таралған спектроскопиялық әдістермен зерттеулер жүргізілді. Зерттеу жұмыстары үшін пластинкалардағы көміртек тектес қалыптасулардың зоналық түзілулер айқын білінетін үлгілер алынды. Электронды-микроскопиялық зерттеулердің нәтижесі бойынша, күйені синтездеудің ұсынылған әдісі бойынша, өлшемі 30-50 нм болатын сфера тәрізді күйе бөлшектері түзіледі. 4-суретте мысалы ретінде пропан-ауа қоспасының жану кезінде кремнилі подложкасында алынған күйенің фотосуреті келтірілген. Фотосуретте көрсетілгендей, күйе бөлшектері өлшемі 20-50 нм болатын сфералық формада інжу тәрізді тізбектеліп, әр түрлі дәрежеде тармақталған күрделі құрылымды байланыс түзеді.



4-сурет – Пропан-ауа қоспасының жану нәтижесінде алынған күйе үлгілерінің электронды-микроскопиялық кескіндері

*a**б**в*

5-сурет – Көміртектің Раман- спектрлері: а – бірінші аймақ, б – екінші аймақ, в – үшінші аймақ

Спектрілердің комбинациялық таралу анализінің көрсетуі бойынша, алынған үлгілерде бірнеше модификацияланған көміртектің барын көрсетеді. Бірінші және екінші аймақта көміртектің екі түрлі модификациясы бар – аморфты көміртек 1350 см^{-1} (D – аморфты) және көміртектің графиттелген фазасы 1590 см^{-1} , сонымен қатар, 1470 см^{-1} аумағында КШС шыңдарына сәйкес келетін құрылым (5 а, б-суреттер). Нано інжудің пішініне сәйкес наносфералық құрылым түзеді. Үшінші аймақта аморфты көміртек фазасына сәйкес келетін тек екі шың ғана байқалған, 1350 см^{-1} (D – аморфты) және 1590 см^{-1} (G – графитті), (5в-сурет).

Осы арқылы, жүргізілген зерттеулердің көрсетуінше, подложканың бетіне күйенің конденсациялану әдісі бойынша күйенің супергидрофобты қасиетке ие екендігін көрсетеді. Қазіргі уақытта электр өрісінің күйенің түзілу процесіне әсерін зерттеу, тақырыбы айтарлықтай қызығушылық туғызуда. Осы мақсатта [8-13] зерттеу жұмыстарында қондырғы ойластырып жасалған, оның үлгісі 6-суретте көрсетілген.



6-сурет – Электр өрісінің реттелуімен супергидрофобты күйені синтездеу процесінің тәжірибелік қондырғысының фотосуреті

Қондырғының жұмыс істеу қағидасы, жалындағы күйенің айналып тұрған темір цилиндрдің бетіне отыруына негізделген. Электр өрісін жалынға бағыттау үшін цилиндр және жанарғы бір-бірінен оқшауланған. Берілетін кернеудің полярлығына байланысты цилиндр мен жанарғы катод және анод ролын атқара алады. Цилиндрдің бетіне отырған күйені қондырылған қырғышпен автоматты түрде алынады және сынымды ыдысқа жиналады. Жанарғыдиаметірі 1 мм болатын тесілген саңылаулар қатарынан тұратын труадан тұрады. Жанарғы мен цилиндрдің ара қашықтығын өзгерте алу үшін, жанарғының вертикаль бағытта қозғала алу мүмкіндігін қарастырылған. Жүргізілген зерттеулердің көрсетуінше, жалын көлемінің температурасы $550\text{--}950^\circ\text{C}$ аумағында тербеледі, яғни, күйе бөлшектерінің түзілуі температураға тікелей байланысты. Сонымен қатар, тәжірибе жүзінде дәлелденгендей, өлшемі 20–50 нм күйе бөлшектерін жинау үшін жанарғының бетінен оңтайлы ара-қашықтық 1,8-ден 2,2 см-ге дейін болып табылады. Осы ара-қашықтықта цилиндрмен жанасқан кезде жалынның температурасы 75°C -қа төмендейді. Супергидрофобты күйенің түзілу шарттары қолданылатын отын түріне және берілетін кернеудің мөлшеріне байланысты.

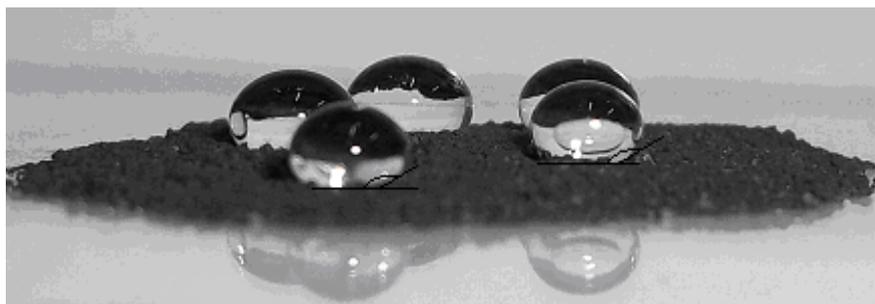
Жалында түзілетін күйе бөлшектерінің зарядтарға ие екендігі мәлім, сонымен қатар күйе бөлшектері оң зарядқа ие. Жалынға электр өрісін беру кезінде пайда болған газодинамикалық эффекттің байқалуы, берілетін кернеуге байланысты жалын шебінің ұлғаюы немесе сығылуы, 10 вольт кернеу беру кезінде ақ байқалады. Берілетін электр өрісінің 100 В жоғары ұлғаюымен оң және теріс зарядталған бөлшектердің пайыздық қатынасы теңеседі, бастапқы бөлімде пайда болған

теріс зарядталған күйенің бөлшектері жақындасқанда өзара жеделдейді және соқтығысқанда тізбекті құрылым түзеді. Күйе агрегаттарының арасындағы электростатикалық әрекеттесулерге негізгі үлесті олардың электір зарядтары қосады, күйе агрегатын құрайтын, бастапқы бөлшектердің электрондарының химиялық потенциалдарының айырмашылығы аздаған өз үлесін қосады. Жүргізілген зерттеулердің көрсетуінше. Электір өрісінің 100 В жоғары берілуі, күйеге супергидрофобты қасиет беретін күйе бөлшектерінің тізбектерінің концентрациясының ұлғаюына алып келеді. Жүргізілген жұмыстарда [14, 15] алынған күйені гидрофобты композициялық материалдарды алу үшін пайдалануға әрекеттер жасалды.

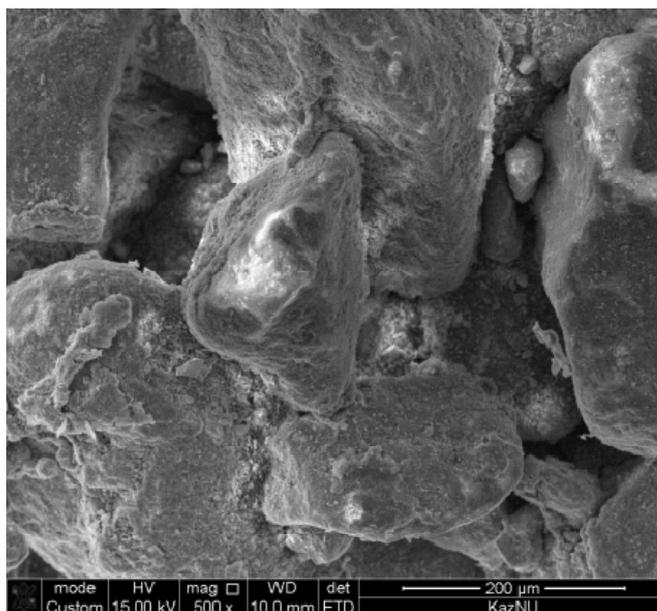
Ғимараттағы жертөле ылғалдылықтың негізге көзі болып табылатындықтан, енген су ғимараттың іргетасының астында қалып, көптеген жылдар бойы жертөле ылғалды болып қалады. Ғимараттың және құрылымның жертөлелік бөліміне ылғалдың енуін болдырмау үшін, төсеттіру қабаты ретінде құмды пайдаланылады. Енген су, құмға сіңіп кету арқылы тұрып қалмайды. Алайда, әрдайым ылғалды болған құм ғимараттың жер төлесіне кері әсерін тигізе бастайды, түрлі жәндіктердің жиналуына, көгерудің өсуіне, саңырауқұлақтардың пайда болуына алып келеді. Сондықтан пропан және полиэтилен қалдықтарын жағу кезіндегі алынған, супергидрофобты қасиеттерге ие, күйе негізінде гидрофобты құм алу шарттарын зерттеу жұмыстары жүргізілген.

Гидрофобты құм алу технологиясы бірнеше кезеңдерден тұрады [14]. Бірінші кезекте құм бетіне желім негізін жағады, келесі қадам болып гидрофобты толтырғышпен өңдеу болып табылады.

Алынған құм айрықша гидрофобты қасиетке ие. 7-суретте алынған гидрофобты құмға су тамшысының әсері келтірілген. Су тамшысының жұғу бұрышы 150 градусты көрсетеді.



7-сурет – Гидрофобты құмның бетіндегі су тамшысы

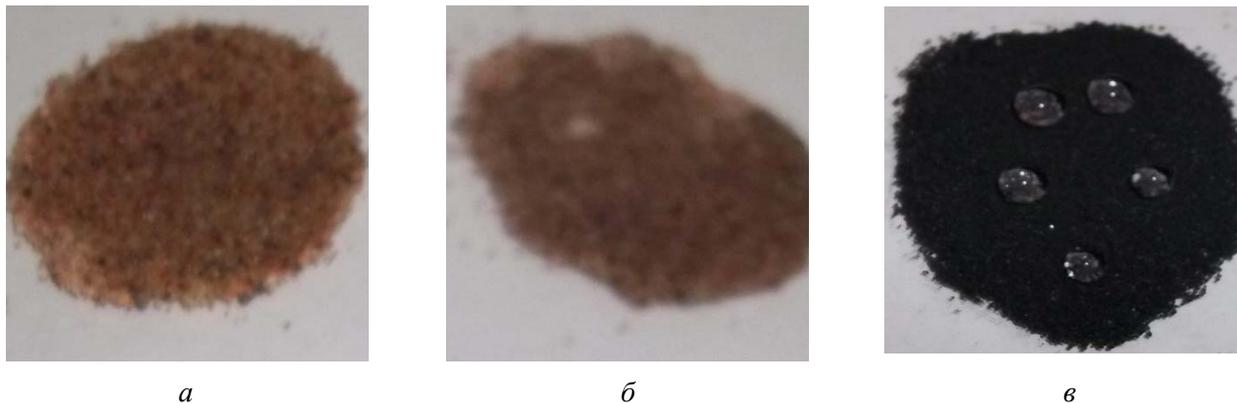


8-сурет – Гидрофобты құм үлгілерінің электронды-микроскопиялық кескіні

Алынған гидрофобты құмның құрылымы мен қасиеті жайлы толық мәлімет алу үшін, электронды-микроскопиялық зерттеулер жүргізілді. Электрондық микроскоп зерттеулері, аса гидрофобты қасиеті бар күйе, құм түйірлерінің беткі қабатын 20 нм қалыңдықта біркелкі қабатпен қаптап алатындығын көрсетті.

Түйірлердің беткі қабатынан күйе бөлшектерін механикалық түрде үйкеп жоқ қылып жіберуге байланысты зерттеулер жүргізілді. Зерттеулер нәтижелері бойынша, 2 сағат бойы араластырғанда да құмның беткі қабатындағы күйе қабықшасының қалыңдығы кішіреймейтіндігіне көз жеткізілді.

Суды сіңіре алу қабілеті динамикасының сипаттамасына салыстырулар жүргізілді (9-сурет). Бастапқыда алынған құм, полиуританды қабықшасы жүргізілген құм және алынған гидрофобты құм.



9-сурет – Суды сіңіру динамикасы: а – қарапайым құм, б – полиуретанмен қапталған құм, г – гидрофобты құм

Бастапқыда алынған құм және полиуританмен қапталған құм, ақырын суды өзінің бойына жинап толық сіңіріп алады. Гидрофобты құмның бетіне тамызылған су тамшысы құмға сіңбей, толық буланып кеткенше тамшы күйінде сақталады.

10-суретте көрнекілік үшін, бастапқы, полиуретанмен қапталған құмды және алынған гидрофобты құмды суға салғандығы әрекеті көрсетілген. Алынған 10 г мөлшердегі гидрофобты құм су бетінде еркін қалқып тұрғанын байқай аламыз.



10-сурет – Су бетіндегі құмның әрекеті: қарапайым құм, полиуретанмен қапталған құм, гидрофобты құм

Осылайша, пропан және полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы алынған супергидрофобты қасиеті бар күйені ситездеудің әдістемесі жасалған. Алынған күйені қолдану арқылы гидрофобты құм жасалған, ұсынылған әсістеме құмның беткі қабатын ғана емес сонымен қатар оның толық салмағын гидрофобизациялауға мүмкіндік береді, ол ылғалдың кіруін айтарлықтай төмендетеді. Алынған гидрофобты құмды құрылыс материалы ретінде сыртқы қорғаныс үшін және ауыл шаруашылығында жауын суының өтіп кетуін болдырмас үшін тосқауыл ретінде қолдануға болады. Сонымен қатар гидрофобты құмды өсімдік тамырын бұзатын тұзды жерден және жер асты тұзды суларынан оқшаулау үшін қолдануға болады.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Levesque A., Binh V.T., Semet V., Guillot D., Fillit R.Y., Brookes M.D., et al. Mono disperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes // *Thin Solid Films*. – 2004. – N 464–465. – P. 308-314.
- [2] Sen S., Puri I.K. Flame synthesis of carbon nanofibers and nanofiber composites containing encapsulated metal particles // *Nanotechnology*. – 2004. – N 15(3). – P. 264-268.
- [3] Naha S., Sen S., Puri I.K. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – P. 1696-1716.
- [4] Robertson J. Diamond – like amorphous carbon // *Mater Sci Eng R*. – 2002. – Vol. 379(4-6). – P. 129-281.
- [5] Sayangdev Naha, Swarnendu Sen, Ishwar K. Puri. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – P. 1969-1716.
- [6] Zhou Y., Wang B., Song X., Li E., Li G., Zhao S., Yan H. Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super hydrophicity // *Applied Surfaces Science*. – 2006. – N 253 (5). – P. 2690-2694.
- [7] Mazumdera Sonal, Ghoshb Suvojit, Puri Ishwar K. Nonpremixed Flame Synthesis of Hydrophobic Carbon Nanostructured Surfaces. – Virginia 24061, USA. – P. 14
- [8] Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения: обзор // *Физика горения и взрыва*. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 137-156.
- [9] Нажипкызы М., Мансуров З.А., Пури И.К., Лесбаев Б.Т., Шабанова Т.А., Цыганов И.А. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана // *Нефть и газ*. – 2010. – № 5. – С. 27-33.
- [10] Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Auyelkhanzyzy M., Puri I.K. Synthesis Of Superhydrophobic Carbon Surface During Combustion Propane // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2012. – Vol. 14, N 1. – P. 19-23.
- [11] Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Chernoglazova T.V., Chenchik D.I., Smagulova G.T. Synthesis at Superhydrophobic Soot Flames and its Applied Aspects // *World (Intern) Conf. on Carbon*. – Krakow, Poland, 2012. – P. 68.
- [12] Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A., Arapova A.K., Baidaulova D.K., Solovyova M.G., Prikhodko N.G. Creation based on superhydrophobic soot waterproofing materials obtained in flames // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 535-537. – P. 1437-1440.
- [13] Лесбаев Б.Т. Образование сажи, полициклических ароматических углеводородов и фуллеренов при горении бензол-кислородной смеси в электрическом поле: автореферат канд. хим. наук: 01.04.17. – Алматы: КазНУ, 2007. – 17 с.
- [14] Нажипкызы М., Соловьева М.Г., Баккара А.Е., Смагулова Г.Т., Турешева Г.О., Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г., Алиев Е.Т., Мансуров З.А. Получение гидрофобного песка на основе сажи // VII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов: Наноинженерия». – Алматы, 2012. – С. 98-10.
- [15] Лесбаев Б.Т., Смагулова Г.Т., Баккара А.Е., Нажипкызы М., Турешева Г.О., Кенжегулов А.К., Меркибаев Е.С., Приходько Н.Г., Алиев Е.Т., Мансуров З.А. Получение супергидрофобной сажи, путем утилизации полиэтиленовых отходов // VII Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов: Наноинженерия». – Алматы, 2012. – С. 190-193.

REFERENCES

- [1] Levesque A., Binh V.T., Semet V., Guillot D., Fillit R.Y., Brookes M.D., et al. Mono disperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes. *Thin Solid Films*, **2004**, N 464–465, P. 308-314.
- [2] Sen S., Puri I.K. Flame synthesis of carbon nanofibers and nanofiber composites containing encapsulated metal particles. *Nanotechnology*, **2004**, N 15(3), P. 264-268.
- [3] Naha S., Sen S., Puri I.K. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces. *Carbon*. **2007**, Vol. 45, P. 1696-1716.
- [4] Robertson J. Diamond – like amorphous carbon. *Mater Sci Eng R*. **2002**, Vol. 379(4-6), P. 129 -281.
- [5] Sayangdev Naha, Swarnendu Sen, Ishwar K. Puri. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces. *Carbon*, **2007**, Vol. 45, P. 1969-1716.
- [6] Zhou Y., Wang B., Song X., Li E., Li G., Zhao S., Yan H. Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super hydrophicity. *Applied Surfaces Science*. **2006**, N 253 (5), P. 2690-2694.
- [7] Mazumdera Sonal, Ghoshb Suvojit, Puri Ishwar K. Nonpremixed Flame Synthesis of Hydrophobic Carbon Nanostructured Surfaces. Virginia 24061, USA. P. 14.
- [8] Mansurov Z.A. Sazheobrazovanie v processah gorenija: obzor. *Fizika gorenija i vzryva*. **2005**, T. 41, N 6, S. 137-156.
- [9] Nazhipkyzy M., Mansurov Z.A., Puri I.K., Lesbaev B.T., Shabanova T.A., Cyganov I.A. Poluchenie supergidrofobnoj uglerodnoj poverhnosti pri gorenii propana. *Neft' i gaz*. **2010**, N 5, S. 27-33.
- [10] Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Auyelkhanzyzy M., Puri I.K. Synthesis Of Superhydrophobic Carbon Surface During Combustion Propane. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. **2012**, Vol. 14, N 1, P. 19-23. (in Russ.).
- [11] Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Chernoglazova T.V., Chenchik D.I., Smagulova G.T. Synthesis at Superhydrophobic Soot Flames and its Applied Aspects. *World (Intern) Conf. on Carbon*. Krakow, Poland, **2012**, P. 68. (in Russ.).
- [12] Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A., Arapova A.K., Baidaulova D.K., Solovyova M.G., Prikhodko N.G. Creation based on superhydrophobic soot waterproofing materials obtained in flames. *Advanced Materials Research*. **2012**, Vol. 535-537, P. 1437-1440.

[13] Lesbaev B.T. Obrazovanie sazhi, policiklicheskih aromaticeskikh uglevodorodov i fullerenov pri gorenii benzol-kislородной смеси v jelektricheskom pole: avtoreferat ... kand. him. nauk: 01.14.17. – Almaty: KazNU, 2007, 17 s. (in Russ.).

[14] Nazhipkyzy M., Solov'eva M.G., Bakkara A.E., Smagulova G.T., Turesheva G.O., Lesbaev B.T., Prihod'ko N.G., Aliev E.T., Mansurov Z.A. Poluchenie gidrofobnogo peska na osnove sazhi . VII Mezhdunarodnyj simpozium «Fizika i himija uglerodnyh materialov / Nanoinzhenerija». Almaty, 2012, S. 98-10. (in Russ.).

[15] Lesbaev B.T., Smagulova G.T., Bakkara A.E., Nazhipkyzy M., Turesheva G.O., Kenzhegulov A.K., Merkiabaev E.S., Prihod'ko N.G., Aliev E.T., Mansurov Z.A. Poluchenie supergidrofobnoj sazhi, putem utilizacii polijetilenovyh othodov. VII Mezhdunarodnyj simpozium «Fizika i himija uglerodnyh materialov / Nanoinzhenerija». Almaty, 2012, S. 190-193. (in Russ.).

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБНОЙ САЖИ

М. Нажипкызы, Б. Т. Лесбаев, З. А. Мансуров, Г. О. Турешова, Д. А. Алимбай

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: углеводороды, горение, супергидрофобная сажа, гидрофобный песок, электронно-микроскопические исследования, наночастицы.

Аннотация. Статья посвящена актуальной на сегодня проблеме создания гидрофобных покрытий и материалов, с краевыми углами натекания воды более 120° и малым углом наклона поверхности к горизонту. В представленной работе приведен обзор научных исследований по изучению условий образования супергидрофобной сажи при сжигании углеводородов и полиэтиленовых отходов. Доказано, что супергидрофобные свойства сажи обусловлены ее структурой. Структура и свойства образовавшейся сажи были изучены методами электронной микроскопии и комбинационного рассеяния. Из снимков видно, что сажевые частицы сферической формы с размерами 20–50 нм, образуют сложные структуры в виде жемчуга с различной степенью разветвленности. Анализ спектров комбинационного рассеяния показал присутствие в полученных образцах нескольких модификаций углерода. С применением полученной сажи был создан гидрофобный песок. Предлагаемый метод позволяет гидрофобизировать не только поверхностный слой песчинок, но и его объемную массу, что существенно повышает качество защиты от проникновения влаги. Исследования проводились в Институте проблем горения.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 95 – 99

**SUPPORTED POLYMER-STABILIZED PALLADIUM CATALYSTS
FOR HYDROGENATION****A. Zharmagambetova, N. Kutsevol, A. Auyezkhanova, E. Talgatov**¹ D. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,² T. Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine.

E-mail: a.assemgul@mail.ru

Key words: hydrogenation, the polymer-metal complexes, palladium catalysts.

Abstract. The polymer-stabilized Pd nanoparticles, fixed on the surface of the support were synthesized. The catalytic activity of the polymer-stabilized palladium complex in the hydrogenation reaction of 2-propen-1-ol at 40°C and atmospheric pressure of hydrogen was studied. TEM shows the formation on the surface of zinc oxide Pd nanoparticles with sizes 6-8 nm.

УДК 547.1. 661.123

**НАНЕСЕННЫЕ ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ
ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ****А. К. Жармагамбетова¹, Н. В. Куцевол², А. С. Ауезханова¹, Э. Т. Талгатов¹**¹ АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан,² Киевский национальный университет им.Т. Шевченко, Киев, Украина**Ключевые слова:** гидрирование, полимер-металлические комплексы, палладиевые катализаторы.

Аннотация. Синтезированы полимер-стабилизированные наночастицы Pd, закрепленные на поверхности неорганического носителя. Изучена каталитическая активность полимер-стабилизированных комплексов палладия в реакции гидрирования 2-пропен-1-ола при температуре 40°C и атмосферном давлении водорода. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано формирование на поверхности оксида цинка наночастиц Pd с размерами 6–8 нм.

Иммобилизация комплексов переходных металлов на твердый носитель является привлекательным способом преодоления присущего гомогенным катализаторам недостатка: разделение продукта и восстановления катализатора после завершения реакции [1-3]. В качестве носителей для каталитических систем могут служить как неорганические, так и органические соединения. Известен ряд полимеров, используемых в качестве носителей (гидрофобный полистирол, смолы, сшитые с дивинилбензолом и другие сшивающие агенты, такие как этиленгликольгликоль диметилакрилат и тетраэтиленгликоль диакрилат) [4, 5].

Однако неорганические матрицы обладают отличной химической, термической и механической стабильностью. К тому же высокодисперсные неорганические материалы с регулируемыми размерами частиц и диаметром пор являются коммерчески доступными. Универсальными неорганическими носителями являются молекулярные сита, цеолиты, глины, оксиды металлов, углерода и т.п. [6].

В последнее время большой интерес представляют работы по получению гибридных органо-неорганических катализаторов гидрогенизации непредельных соединений [7]. Гибридные органо-неорганические катализаторы можно представить в виде стабилизированных полимером нанесенных катализаторов. Данные системы сочетают в себе преимущества как гомогенных, так и гетерогенных каталитических систем.

Рассматриваемая работа посвящена изучению каталитических свойств нанесенных полимер-стабилизированных наночастиц Pd (II) в реакции гидрогенизации 2-пропен-1-ола в мягких условиях.

Экспериментальная часть

В качестве полимеров были использованы полиакриловая кислота (ПАК) и сополимер декстрина с полиакриловой кислотой (СопД-ПАК). Полимер-металлический комплекс закрепляли на оксид цинка. Содержание активной фазы составляет 1 %. Для сравнения был приготовлен 1 % Pd/ZnO.

1% палладиевые полимер-стабилизированные катализаторы готовили по следующей методике. В водную суспензию носителя (1 г оксида цинка в 5 мл растворителя) при комнатной температуре и постоянном перемешивании прикапыванием добавляли водный раствор полимера, и интенсивно перемешивали в течение 2 ч. Затем добавляли 5 мл водного раствора PdCl₂ (0,0202 г), предварительно растворенного в нескольких каплях концентрированной соляной кислоты. Полученную смесь перемешивали в течение 3 ч до полного связывания хлорида палладия. Полученную систему выдерживали в маточном растворе в течение не менее 10 ч, после чего осадок промывали водой и сушили на воздухе.

Опыты по гидрированию ацетиленового спирта проводили в непроточном стеклянном реакторе в этиловом спирте (20 мл) с концентрацией субстрата $2,2 \times 10^{-3}$ моль/л при постоянном атмосферном давлении водорода, температуре 40°C и интенсивном перемешивании (600–700 качаний/мин). Навеска катализатора 0,03 г. Растворитель и катализатор предварительно подвергали 30-минутной обработке водородом непосредственно в реакторе при интенсивном перемешивании, а затем вводили субстрат. Скорость реакции рассчитывали из кинетических зависимостей по расходу водорода во времени.

Определение аллилового спирта и анализ продуктов его гидрирования проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали универсальную капиллярную колонку для органических соединений из меди длиной 50 м и внутренним диаметром 0,20 мм. Температура термостата 90°C, испарительной камеры – 180 °C, газ-носитель – гелий. Величина вводимой пробы – 0,2 мкл. Жидкую реакционную смесь отбирали в ходе опыта 2-3 раза при помощи пробоотборника жидкости.

Результаты и их обсуждение

Активность катализаторов тестировалась в модельной реакции гидрирования 2-пропен-1-ола (рисунок 1). Основным продуктом гидрирования 2-пропен-1-ола является пропанол-1, в меньших количествах идентифицирован пропионовый альдегид - продукт изомеризации 2-пропен-1-ола.

Сравнение каталитических свойств Pd/ZnO, приготовленного без полимера, а также модифицированного ПАК и СопД-ПАК, показало, что наибольшей активностью, селективностью и стабильностью характеризуется Pd-СопД-ПАК/ZnO (таблица 1, рисунок 1, 2). На катализаторе, модифицированном поликислотой (ПАК) процесс протекает с образованием как пропаналя, так и пропанола. Селективность по гидрогенизационному пути составляет 56,8% (таблица 1).

Таблица 1 – Сводные данные в гидрировании 2-пропен-1-ола на 1%-ных нанесенных палладиевых катализаторах

Катализатор	W·10 ² , моль/с	S, %	TON
Pd/ZnO	1,3	82,2	9500
Pd-ПАК/ZnO	1,6	56,8	350
Pd-СопД-ПАК/ZnO	9,2	97,3	16000
<i>Примечание.</i> Катализатор – 0,05 г; растворитель этанол – 25 мл; T – 40 °C; P – 1 атм.			

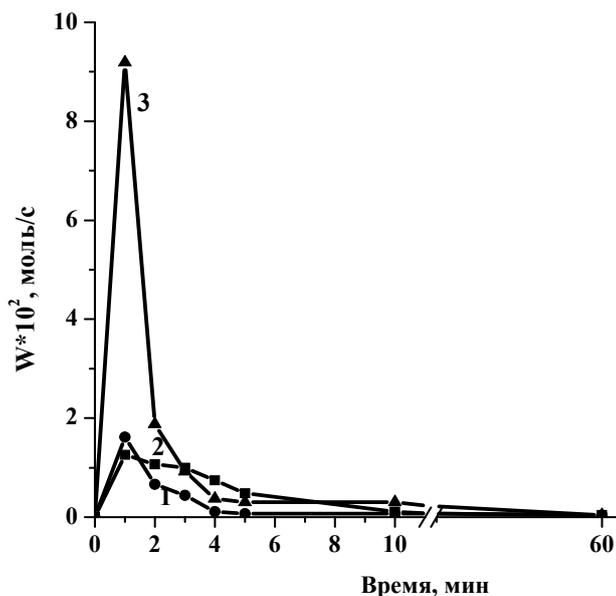


Рисунок 1 – Изменение скорости гидрирования 2-пропен-1-ола в присутствии 1%Pd/ZnO, 1%Pd-ПАК/ZnO и 1%Pd-СопД-ПАК/ZnO катализаторов. Обозначения кривых: 1 – 1%Pd/ZnO; 2 – 1%Pd-ПАК/ZnO; 3 – 1%Pd-СопД-ПАК/ZnO. Условия опыта: $m_{\text{кат}} = 0,05$ г; растворитель этанол – 25 мл; $T = 40$ °С; $P = 1$ атм.

Было исследовано влияние соотношения Pd:СопД-ПАК на каталитические свойства 1%Pd-СопД-ПАК/ZnO катализатора в реакциях гидрирования 2-пропен-1-ола. Интересно отметить, что если 1%Pd-СопД-ПАК/ZnO катализатор, приготовленный с соотношением Pd:СопД-ПАК = 1:1, характеризуется максимальной селективностью по пропанолу, то при соотношении активных компонентов – с увеличением содержания в них полимера селективность уменьшается (рисунок 3). Наблюдается резкое снижение скорости реакции. Так, на образцах Pd:СопД-ПАК = 1:2, 1:3 и 1:5, конверсия к 15 минутам на системах с соотношением металла к полимеру 1:3 и 1:5 составляет 78,1 и 44,5%, соответственно. При этом происходит изменение направления процесса от гидрогенизационного к изомеризационному (таблица 2).

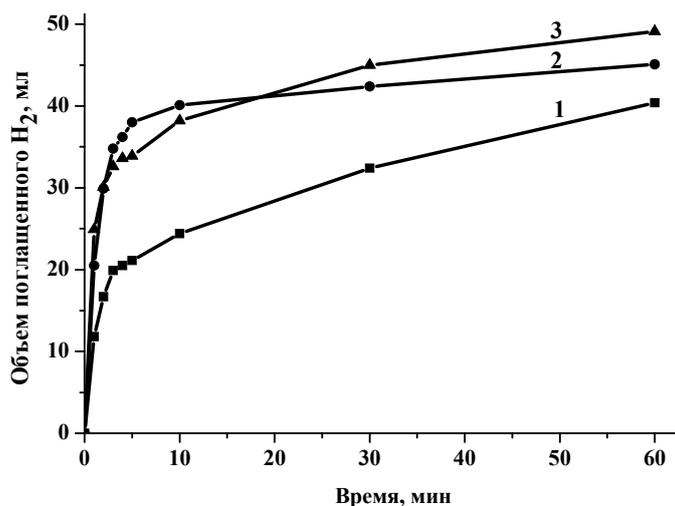


Рисунок 2 – Поглощения объема водорода гидрирования 2-пропен-1-ола в присутствии 1%Pd/ZnO, 1%Pd-ПАК/ZnO и 1%Pd-СопД-ПАК/ZnO катализаторов. Обозначения кривых: 1 – 1%Pd/ZnO; 2 – 1%Pd-ПАК/ZnO; 3 – 1%Pd-СопД-ПАК/ZnO. Условия опыта: $m_{\text{кат}} = 0,05$ г; растворитель этанол – 25 мл; $T = 40$ °С; $P = 1$ атм

Таблица 2 – Изменение диаграммы состава реакционной смеси с изменением соотношения Pd : СопД-ПАК

№	Наименование в-ва	Соотношение палладия к полимеру, %			
		1:1	1:2	1:3	1:5
1	2-пропен-1-ол	0	0	21,9	65,5
2	Пропанол	97,3	92,9	30,7	14,7
3	Пропаналь	2,7	7,1	47,3	19,8

Примечание. Катализатор – 0,05 г; растворитель этанол – 25 мл; Т – 40 °С; Р – 1 атм.

Такое поведение систем с избытком полимера подтверждает предположение о том, что наибольшее влияние на избирательность процесса оказывает валентное состояние палладия. Так, при избытке полимера восстановление системы затрудняется, палладий в системе находится как в восстановленном, так и в окисленном состоянии. Система, содержащая в 5 раз больше полимера, чем палладия, практически не восстанавливается и даже после проведения процесса катализатор остается внешне желтоватого цвета, т.е. нульвалентный металл в системе отсутствует, что приводит к подавлению процесса гидрогенизации.

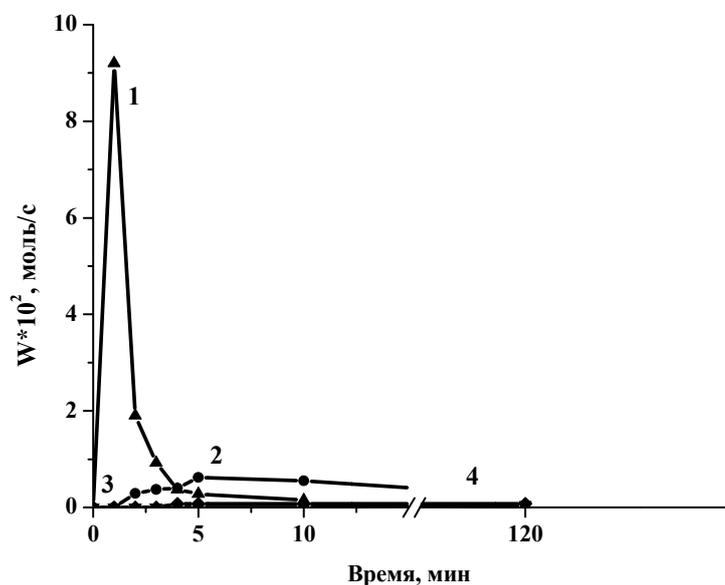


Рисунок 3 – Зависимость кинетических кривых гидрирования 2-пропен-1-ола от соотношения Pd:СопД-ПАК. Обозначения кривых: 1 – Pd:СопД-ПАК -1:1; 2 – Pd:СопД-ПАК -1:2; 3 – Pd:СопД-ПАК -1:3; 4 – Pd:СопД-ПАК -1:5. Условия опыта: $m_{\text{кат}} = 0,05$ г; растворитель этанол – 25 мл; Т – 40 °С; Р – 1 атм.

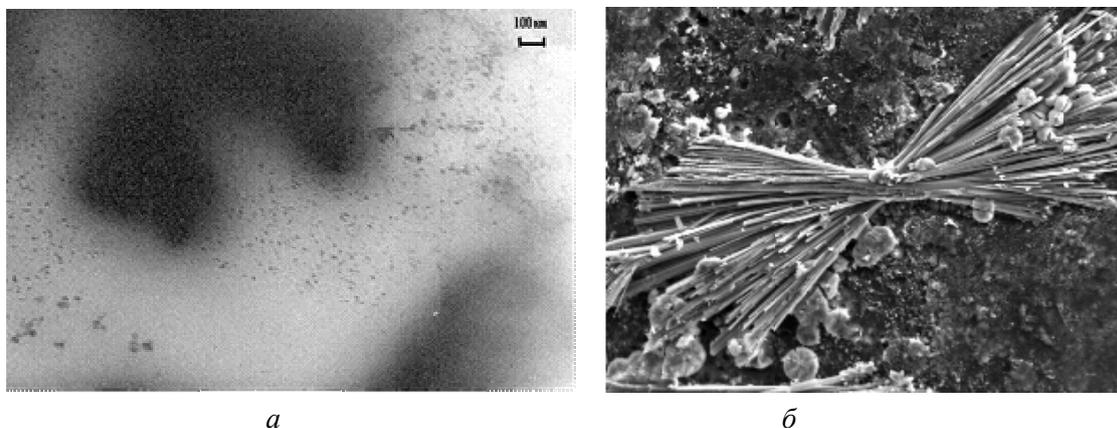


Рисунок 4 – Микрофотографии ПЭМ (а) и СЭМ (б) 1%Pd-СопД-ПАК/ZnO

Исследование активного 1%Pd-СопД-ПАК/ZnO катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии показало (рисунок 4, а) формирование однородных наночастиц палладия размером 6–8 нм. Четко видно, что все они «встроены» в полимерную матрицу, обволакивающую кристаллиты частиц оксида цинка.

По данным сканирующей электронной микроскопии на поверхности ZnO формируются щеткообразные скопления полимеров (см. рисунок 4, б).

Таким образом, разработаны 1% полимер-стабилизированные палладиевые системы, нанесенные на оксид цинка для процесса гидрирования 2-пропен-1-ола в мягких условиях. По уменьшению активности изученные системы располагаются в ряд: 1%Pd-СопД-ПАК/ZnO > 1%Pd-ПАК/ZnO > 1%Pd/ZnO. Скорость гидрирования в присутствии 1%Pd-СопД-ПАК/ZnO составил $9,2 \cdot 10^{-2}$ моль/с. Число каталитических циклов на 1 атом металла достигает 16000.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sheldon R.A. Atom efficiency and catalysis in organic Synthesis // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – Vol. 72. – P. 1233.
- [2] Liu Zh., Zhang L., Poyraz S., Zhang X. Conducting Polymer – Metal Nanocomposites Synthesis and Their Sensory Applications // *Current Organic Chemistry.* – 2013. – Vol. 17. – P. 2256-2267.
- [3] Gladysz J.A. Recoverable catalysts. Ultimate goals, criteria of evaluation, and the green chemistry interface // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – Vol. 73. – P. 1319-1324.
- [4] Quiroga M.E., Cagnola E.A., Liprandi D.A., L'Argentiere P.C. Cyclohexene hydrogenation using Group VIII metal complexes as catalysts in heterogeneous and homogeneous conditions // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2001. – Vol. 76. – P. 215.
- [5] Velu U., Syanislaw A., Virupaiah G., Shivakumaraiah V. Balasubramanian. Hydrogenation of Olefins Catalyzed by Polymer-Supported Palladium-Imidazole // *Chinese Journal of Catalysis.* – 2011. – Vol. 32, N 2. – P. 280-285.
- [6] Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 1. G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp (Eds.). – Wiley-VCH, Darmstadt, Germany, 2008. – P. 262-278.
- [7] Ayala V., Corma A., Iglesias M., Rincon J.A., Sanchez F. Hybrid organic—inorganic catalysts: a cooperative effect between support, and palladium and nickel salen complexes on catalytic hydrogenation of imines // *J. Mol. Catal.* – 2004. – Vol. 224. – P. 170-177.

REFERENCES

- [1] Sheldon R.A. Atom efficiency and catalysis in organic Synthesis. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1233.
- [2] Liu Zh., Zhang L., Poyraz S., Zhang X. Conducting Polymer – Metal Nanocomposites Synthesis and Their Sensory Applications. *Current Organic Chemistry*, **2013**, 17, 2256-2267 (in Eng.).
- [3] Gladysz J.A. Recoverable catalysts. goals, criteria of evaluation, and the green chemistry interface. *Pure Appl. Chem*, **2001**, 73, 1319-1324 (in Eng.).
- [4] Quiroga M.E., Cagnola E.A., Liprandi D.A., L'Argentiere P.C. Cyclohexene hydrogenation using Group VIII metal complexes as catalysts in heterogeneous and homogeneous conditions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2001**, 76, 215 (in Eng.).
- [5] Velu U., Syanislaw A., Virupaiah G., Shivakumaraiah V. Balasubramanian. Hydrogenation of Olefins Catalyzed by Polymer-Supported Palladium-Imidazole. *Chinese Journal of Catalysis*, **2011**, 32, 2, 280-285 (in Eng.).
- [6] Handbook G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp (Eds.). Wiley-VCH, Darmstadt, 2008, 262-278 (in Eng.).
- [7] Ayala V., Corma A., Iglesias M., Rincon J.A., Sanchez F. Hybrid organic—inorganic catalysts: a cooperative effect between support, and palladium and nickel salen complexes on catalytic hydrogenation of imines. *J. Mol. Catal*, 2004, 224, 170-177 (in Eng.).

ГИДРЛЕУДІҢ БЕКІТІЛГЕН ПОЛИМЕРМЕН ТҰРАҚТАНДЫРЫЛҒАН ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

А. К. Жармағамбетова¹, Н. В. Куцевол², А. С. Әуезханова¹, Э. Т. Талғатов¹

¹ Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан,

² Т. Шевченко атындағы Киев ұлттық университеті, Киев, Украина

Тірек сөздер: гидрлеу, полимер-металдық комплекстер, палладий катализаторлары.

Аннотация. Бейорганикалық тасымалдағыштың бетіне бекітілген полимермен тұрақтандырылған Pd нанобөлшектері синтезделген. 40°C температурада және сутектің атмосфералық қысымында 2-пропен-1-олдың гидрлеу реакциясында полимермен тұрақтандырылған палладий комплекстердің каталитикалық активтілігі зерттелінді. Электрондық микроскопия әдісі арқылы цинк оксидінің бетінде өлшемі 6–8 нм Pd нанобөлшектерінің қалыптасуы көрсетілген.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 100 – 108

**COMPARISON OF SOLID-PHASE MICROEXTRACTION
WITH STANDARD METHODS OF DETERMINING
THE TOTAL CONTENT OF PETROLEUM HYDROCARBONS IN SOIL**

A. T. Zhuban, M. M. Yelemessova, T. N. Akyzbekova, M. B. Abilev, M. B. Alimzhanova

Al-Farabi Kazakh national university,
Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

Key words: gas chromatography, soil contamination, petroleum hydrocarbons, solid-phase microextraction.

Abstract. A new method of sample preparation based on solid-phase microextraction was offered in order to improve the existing methodological framework for determination of petroleum hydrocarbons in soil. During determination of oil hydrocarbons in soil by solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with mass-spectrometry (SPME-GC-MS), It was found that oil hydrocarbons are retained well by soil and analysis should be carried out in aqueous medium with addition of 10% isopropyl alcohol. Resulting calibration dependence was linear in the concentration range of 50–1000 mg/kg that allows using it for quantitative determination of oil hydrocarbon in soil. When comparing the method of SPME-GC-MS with standard methods, it was found that SPME method is suited well for extraction of petroleum hydrocarbons from soil and doesn't petroleum to solid-liquid extraction in combination with GC-MS.

УДК 661.6:543.544

**ТОПЫРАҚТАҒЫ МҰНАЙ КӨМІРСУТЕКТЕРІНІҢ
ЖАЛПЫ МӨЛШЕРІН ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ
ЖӘНЕ СТАНДАРТТЫ ӘДІСТЕРМЕН АНЫҚТАУ
НӘТИЖЕЛЕРІН САЛЫСТЫРУ**

Ә. Т. Жұбан, М. М. Елемесова, Т. Н. Ақылбекова, М. Б. Абилев, М. Б. Алимжанова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Физика-химиялық зерттеу әдістері орталығы, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қатты фазалы микроэкстракция, газды хроматография, топырақтың ластануы, мұнай көмірсутектері.

Аннотация. Мұнай көмірсутектерін топырақта анықтаудың қазіргі әдістемелік базасын жетілдіру мақсатында сынама дайындаудың жаңа әдісі – қатты фазалы микроэкстракция ұсынылды. Топырақтағы мұнай көмірсутектерін қатты фазалы микроэкстракциямен бірлескен хромато-масс-спектрометрлік (ҚФМЭ-ГХ-МС) әдісімен анықтау кезінде мұнай көмірсутектерін топырақ ұстап тұратыны және анықтауды сулы ортада (10 % изопропил ерітіндісі) жүргізу керектігі анықталды. Жүргізілген зерттеу жұмыстары нәтижесінде 50-1000 мг/кг аралығында алынған градуирлік қисық сызықты болып, топырақ құрамындағы мұнай көмірсутектерін сандық анықтауға мүмкіндік береді. ҚФМЭ-ГХ-МС әдісін басқа стандартты әдістермен салыстырғанда ҚФМЭ мұнай көмірсутектерін топырақтан жақсы сорбциялап, нәтижесінде қатты-сұйық экстракциялық әдістен кем бөлмейтіні белгілі болды.

Кіріспе. Қазіргі таңда Қазақстан Республикасының экономикасының тұрақты дамуы табиғи байлықтар қорына, ең алдымен мұнай қорының мөлшеріне байланысты. Мұнайды өндірудің қарқынының артуы, жаңа мұнай кен орындарын ашу және болашақта көмірсутектерді экспорттаушы елдердің алдыңғы қатарына кіру Қазақстан Республикасы Үкіметінің алдына қойған мақсаттарының бірі. Алайда, мұнайды өндіру және өңдеу кен орындары қоршаған ортаға айтарлықтай кері әсерін тигізеді, сол себепті мұнай көмірсутектерінен қоршаған орта нысандарын тазалаудың және анықтаудың тиімді әдістерін даярлауға негізделген зерттеулер жүргізу химик-аналитиктер мен экологтардың маңызды мақсаттарының бірі болып табылады [1].

Тәжірибелік зерттеулер бойынша мұнай өндірісінде барлық өндірілетін мұнай көлемінен 3,5 % жоғалады және бөлінетін ластағыш заттардың 75 % атмосфераға түссе, 20 % су жүйелеріне, 5 % топыраққа түседі.

Мұнай көмірсутектерінің топыраққа түсуі кезінде топырақтың физика-химиялық қасиетінің өзгеруімен қатар, микробиота мен биоценоздың активтілік қабілетінің төмендеуіне алып келеді. Атырау облысының әртүрлі мұнай кен орындарының топырақтарын зерттеу барысында мұнай және мұнай өнімдері топырақтың химиялық және физика-химиялық қасиетіне кері әсерін тигізетіндігі көрсетілді. Доссор, Мақат, Қосшағыл және т.б. мұнай өнеркәсіптеріндегі топырақтың ластану тереңдігі 5-10 метрге дейін жетеді [2, 3]. Осылайша, мұнай топыраққа түскенде, ол көптеген өзгерістерге ұшырайды және топырақ эрозиясы, дефляция, криогенез секілді табиғи процестер орын алады [4, 5]. Топырақтағы мұнай өнімдерінің шектік рұқсат етілген концентрациясы 0,1 мг/кг тең [6].

Қазіргі таңда Каспий маңының шығыс бөлігінің топырағы мұнаймен ластанып және күрделі, көп жоспарлы экологиялық мәселе тудыруда [7]. Мұнаймен ластану көздері ұңғымалардағы, мұнай құбырларындағы және тағы басқа техникалық нысандардағы апаттар болып табылады [8, 9]. Топырақ пен су көздерінің ластануы мұнай өндіруде, тасымалдауда (мұнай құбырларының жарылуы, кездейсоқ төгілулер, көлік құралдарының герметикалығының бұзылуы), қайта өңдеу мен сақтау (сақтайтын орындардағы апат) кезінде болады. Сол себепті осындай ластанулар жағдайында үнемі қоршаған ортаны экологиялық-аналитикалық бақылау жасалып отыруы қажет.

Қоршаған ортадағы мұнай және мұнай өнімдерін талдау әдістерін фотоколориметрлік, хроматографиялық, оптикалық, спектралды, рентгенспектрлік, масс-спектрометриялық, спектроскопиялық, ядролық және электронды парамагнитті резонанс әдістері, комбинацияланған және арнайы химиялық әдістер, титриметриялық, фотометриялық, потенциометриялық, кулонометриялық, кондуктометриялық және т.б. деп бөлуге болады. Аналитикалық әдістің негізгі және қажетті ортасы – үлгіні алдын ала дайындау, анықтауға кедергі болатын бөгде заттардан бөлу, үлгіден талданатын компонентті экстракциялау, концентрлеу және сандық анықтауға ыңғайлы күйге ауыстыру жатады. Бұл саты ең қиын және ұзақ талдауды қажет етеді, ал үлгіні дұрыс дайындау нақты нәтижелер алу үшін керек.

Қазіргі таңда қолданылатын әдістердің [10-17] кемшілігі – уытты органикалық еріткіштердің көп мөлшерде қолдануы, яғни бұл, өз кезегінде, қоршаған ортаның қосымша ластануына алып келеді. Қазіргі таңда уытты заттарды топырақтан және қатты үлгілерден анықтау үшін «жасыл» аналитикалық әдістер кеңінен қолданылуда. Мұндай әдістің бірі – қатты фазалы микроэкстракция әдісі. Әдіс теориясы және ластағыштардың микроқоспаларын әртүрлі матрицалардан бөлу және концентрлеу үшін қолдану мүмкіндіктері [18-20] жұмыстарында көрсетілген. Қатты фазалы микроэкстракция (ҚФМЭ) әртүрлі матрицалардан уытты заттарды бөлудің ең қарапайым, тез және эффективті әдістердің бірі болып табылады. ҚФМЭ әдісі матрицадан ластайтын заттарды полимермен (полидиметилсилоксан – ПДМС, полиакрилат, карбовакс және т.б.) қапталған кварц талшығы бекітілген микрошприц көмегімен алуға негізделген. Сынама даярлаудың ұсынылған техникасы уытты заттарды топырақта, қатты қалдықтарда және полимерлі материалдарда анықтау үшін қолданылады. Қатты фазалы микроэкстракция әдісі газды хромато-масс-спектрометрия әдісімен біріктіріліп жүргізіледі [21-32]. Әдістің селективтілігі кварц талшығына жабылған жабындының табиғатына негізделген.

ҚФМЭ негізгі артықшылықтары: бөлудің қарапайымдылығы және тезділігі. Сонымен қатар басқа стандартты әдістердегідей уытты еріткіштер (хлороформ, гексан, тетрахлорэтилен) қолданылмайды және бұл әдіс арқылы маңызды ластағыштардың жалпы мөлшерін анықтап қана қоймай, мұнай көмірсутектерінің күрделі қоспалары ішінде жеке органикалық қосылыстарды анықтауға мүмкіндік береді.

Тәжірибелік бөлім

Жұмыста келесі нәтижелер алынған: мұнай көмірсутектерін топырақта анықтау әдістемесінің оңтайлы параметрлері: абсорбциялық жабынды 100 мкм полидиметилсилоксан, экстракция температурасы 95°C, экстракция уақыты 60 с, пре-инкубация уақыты 1800 с; мұнай көмірсутектерінің топырақтағы экстракциясына топырақ ылғалдылығының әсері анықталған; мұнай көмірсутектерін топырақта сандық анықтау үшін сызықты градуирлеу қисығы 0,1–10 мкг/кг алынған. Алайда, әдістеменің анықтау шегі төмен концентрацияларды камтиды, ал стандартты әдістемелерде анықтау шегі 50 мкг/кг және 10 000 мкг/кг аралығында. Сондықтан осы жұмыстың мақсаты – мұнаймен ластанған топырақ үлгілерін мемлекетімізде белгіленген стандартты әдістемелермен анықтап, ұсынылып отырған ҚФМЭ-ГХ/МС әдістемесінің анықтау шегін 50–10000 мкг/кг концентрацияларында жүргізу.

Зерттеу жүргізу үшін концентрациясы 50; 100; 500; 1000; 5000 және 10 000 мкг/кг болатындай мұнаймен ластанған топырақ сынамалары дайындалды. Ластанған топырақ үлгілерінен 10 г алынып, Сокслет қондырғысында экстракцияланып, гравиметриялық, ИК-спектрометриялық және газды хроматографиялық әдістермен талдау жүргізілді. Тәжірибе төменде көрсетілген сызбанұсқа бойынша жүргізілді (1-сурет).

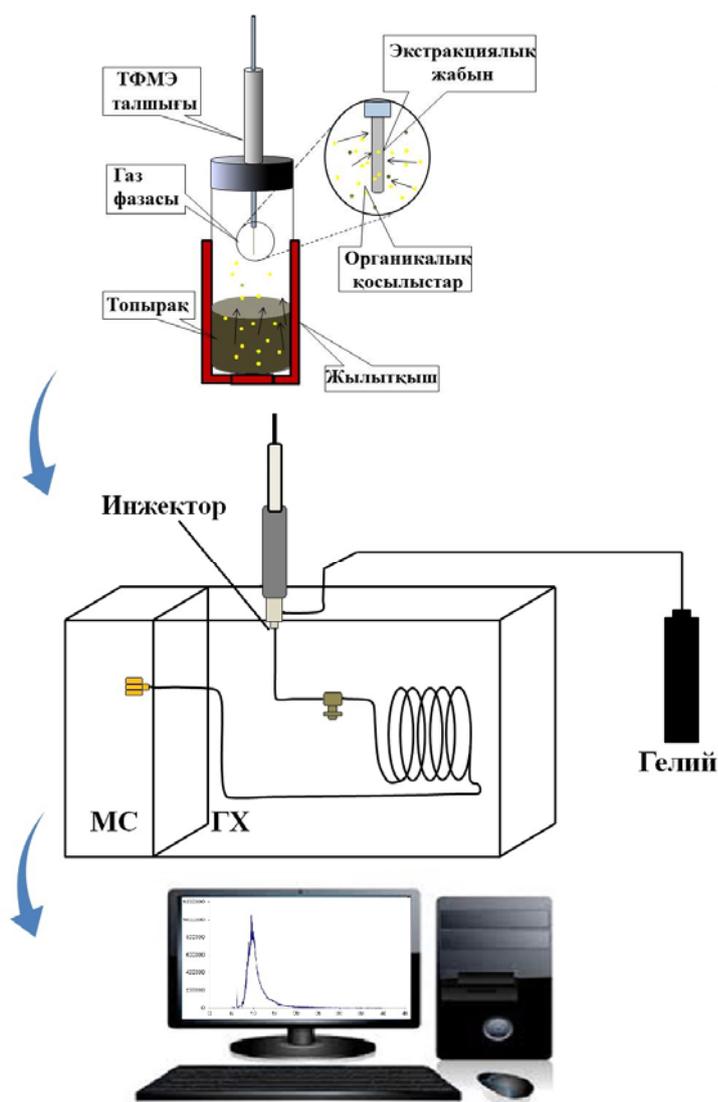


1-сурет – Зерттеуді жүргізу сызбанұсқасы

Мұнай сынамасын талдау Agilent 5973N масс-спектрометрлік детекторлы екі каналды Agilent 6890N газды хроматографында жүргізілді. Газды хроматографтың екінші каналы жалынды-ионизацияланған детектормен жабдықталынған. Сынаманы даярлау және сынаманы енгізу Combi-PAL (CTC Analytics AG) автосамплерінде жүргізілді. Газды хроматографиялық жүйені басқару,

енгізу және хроматографиялық мәліметтерді өңдеуге Agilent MSD ChemStation (версия 1701EA) бағдарламалық жасақтама қолданылды. Мәліметтерді өңдеу үшін аналиттің шығу уақыты, шыңдардың аудандары масс-спектрометрлік детектордың спектральді ақпараттары қолданылды. Алынған масс-спектрлерді анықтау үшін Wiley 7th edition және NIST'02 (жалпы спектрлер саны 550 мыңнан астам) қоры қолданылды.

Қатты фазалы микроэкстракция және газды хроматографиялық масс-спектрометрлік әдіс 2-суретте көрсетілген сатылар бойынша жүргізілді. Талдау нәтижесінде әрбір сынаманың хроматограммалары алынды.



2-сурет – Қатты фазалы микроэкстракция және газды хромато-масс-спектрометрия әдісінің сызбанұсқасы

Мұнай өнімдерімен ластанған топырақ үлгілерінен (6 үлгі) 0,5 г өлшеніп, көлемі 10 мл құтыға енгізіліп ҚФМЭ әдісімен экстракцияланып, ГХ/МС қондырғысында талдау жүргізілді. Талдау сулы (10 % изопропил спиртінің ерітіндісі) және сусыз ортада жүргізіліп, салыстырылды.

Газды хромато-масс-спектрометрлік және қатты фазалы микроэкстракция әдістерімен талдауды жүргізудің параметрлері кестеде көрсетілген.

ГХ/МС әдісімен мұнай көмірсутектерін талдау үшін градуирлеу қисығын тұрғызу үшін көлемі 1,0 мл дихлорэтан ерітіндісінде мұнай өнімдерінің концентрациясы 50; 100; 500; 1000; 5000 және 10000 мг/л болатын стандартты ерітінділер дайындалды.

Қатты фазалы микроэкстракцияның артықшылықтары:

- ✓ Улы органикалық еріткіштер қажет емес;
- ✓ Аналиттің концентрлену дәрежесі жоғары;
- ✓ Автоматтандырылу мүмкіндігі бар;
- ✓ Экстракцияның қарқынды жүруі.

Газды хромато-масс-спектрометрияның артықшылықтары:

- ✓ Жоғары сезімталдылық, талғамдылық, сенімділік;
- ✓ Талдаудың тездігі, қайталамдылықтың жоғарлығы;
- ✓ Талдаудың дәлдігі;
- ✓ Хроматограммаладың оңай өңделуі;
- ✓ Сынама құрамындағы жеке мұнай көмірсутектерін анықтау мүмкіндігі;
- ✓ Мұнайдың шығу тегін анықтау мүмкіндігі.

Мұнай көмірсутектерін газды хромато-масс-спектрометрия және қатты фазалы микроэкстракция әдісі арқылы анықтаудың хроматографиялық параметрлері

Параметрлері	Мағынасы
Хроматографиялық колонка	DB 1-MS 30м x 0,25мм, үлдір қалыңдығы 0,25 мкм
Құрылғының сынамануы енгізу температурасы	280°C
Сынамануы енгізу режимі	Ағынды бөлмей
Газ тасымалдау жылдамдығы (гелий)	1 мл/мин (тұрақты ағын)
Хроматографиялау температурасы	50°C (ұстау уақыты 5 мин), 50°C/мин жылдамдықта 280°C температураға дейін қыздыру (ұстау уақыты 30 мин)
МСД интерфейсінің температурасы	280°C
Талшық, мкм	ПДМС 100
Экстракция уақыты, сек	60
Преинкубация уақыты, сек	1800
Экстракция температурасы, °C	90
Десорбция уақыты, сек	600
Талдау уақыты, мин	38,8

Градуирлеу қисығы мұнай өнімдерінің төмен концентрациясынан бастап, хроматографиялық шың ауданын (S_i) тіркей отырып, бағдарламаның көмегімен тұрғызылды. Хроматографиялық шың ауданының (S) концентрацияға (C) тәуелділігі арқылы түзу сызықты теңдеу әдісімен $S = aC + b$ аппроксимация теңдеуі есептелінді. Хроматограмма арқылы мұнай шыңының ауданы анықталып, мұнай концентрациясын алдын ала алынған калибрлеу қисығынан анықталды $S_{шың} = f(C_{(мұнай)})$. Нәтижесінде тангенс бұрышы, яғни $y = 0,002x + 0,2158$, ал аппроксимация коэффициенті $R^2 = 0,9992$ -ға тең болды. Тұрғызылған градуирлеу қисығының көмегімен топырақ құрамындағы мұнай концентрациясы анықталды (қатты-сұйық экстракция). Барлық талдаулар 2 рет қайталанып жасалынды.

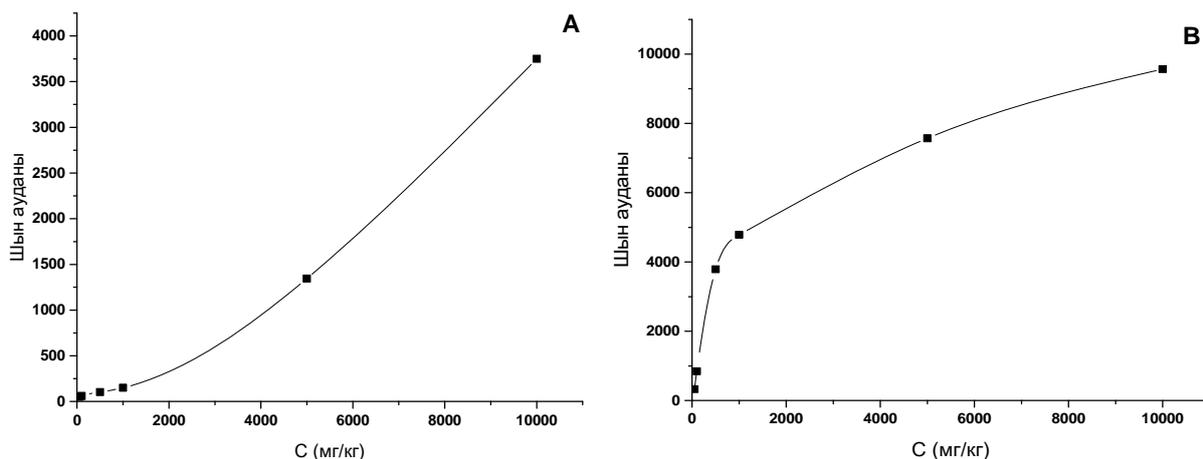
ИҚ-спектроскопиялық әдіспен талдау үшін универсалды ИҚ-Фурье-спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ-02 спектрометрі қолданылды. Мұнаймен ластанған ерітінділерді оптикалық жолының ұзындығы 3 мм NaCl кюветасына құйып, жұтылу спектрі $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ толқындық сан диапазонында тіркеп, 32 сканда Фурье түрлендіруін қолданып талданады. Алынған ИҚ-спектрде бағдарламалық жабдықтауды қолданып, 2925 және 2960 см^{-1} аймағында орналасқан максимум жұтылуға оптикалық тығыздық мұнай көмірсутектерінің мөлшерін көрсетеді.

Нәтижелер мен талқылаулар

Мұнаймен ластанған топырақты ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен және стандартты әдістермен талдау жүргізіліп, салыстырылды. Зерттеу барысында 100 мкм ПДМС сорбциялық талшық қолданылды, мұнай көмірсутектерін ҚФМЭ әдісімен анықтау сулы және сусыз ортада жүргізілді. Қатты фазалы микроэкстракция әдісінің негізгі параметрлері [33] жұмыста орнатылған. Топырақтағы мұнайды қатты фазалы микроэкстракция әдісімен анықтау барысында топырақтың ылғалдылығы әсер ететіні [34] жұмыста дәлелденген. Аталған жұмыстарда топырақ құрамындағы мұнай көмірсутектерін сандық талдау жүргізілмеген және де стандартты әдістермен (гравиметриялық, ИҚ спектрометрия, газды хроматография). Қатты фазалы микроэкстракция әдісін стандартты әдістермен салыстыру үшін осы зерттеу жұмысында мұнай көмірсутектерін ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен анықтауға калибрлеу қисығы сулы және сусыз ортада тұрғызылды (3-сурет).

Зерттеу барысында алынған нәтижелерден түзу сызықты калибрлеу қисығы бірінші жағдайда жүзеге аспағаны және сулы ортада мұнай көмірсутектерінің қатты фазалы микроэкстракциясы 10 есе қарқынды жүретіні байқалды.

Сусыз ортада бастапқы 4 концентрацияда ($50, 100, 500$ және 1000 мг/кг) мұнай көмірсутектерінің шың ауданы көлденең деңгейде жинақталады. Бұның себебі, құрғақ топырақ мұнай көмірсутектерін берік ұстап, бу фазасына мұнай көмірсутектерінің бөлініп шығуына кедергі жасайды. Ал 5000 мг/кг бастап топырақтағы мұнай көмірсутектерінің шың ауданы жоғарылайды, бұл



3-сурет – Қатты фазалы микроэкстракциямен біріккен газды хромато-масс-спектрометриялық әдісімен алынған мұнай көмірсутектерінің шың ауданы мен мұнай өнімдері концентрациясы арасындағы тәуелділік (А – сусыз ортада; В – сулы ортада)

жеңіл мұнай көмірсутектерінің басым бөлігінің топырақтан босап шығуымен түсіндіріледі. Топырақтағы мұнай көмірсутектері толығымен ПДМС 100 мкм полимерлі талшыққа сорбцияланбағандықтан түзу сызықты калибрлеу тәуелділігі алынбады.

Топырақтан органикалық қосылыстарды ҚФМЭ әдісімен экстракциялау барысында ылғалдылық әсер ететінін ескеріп, келесі тәжірибені сулы ортада жүргізу ұйғарылды. Зерттеу 0,5 г мұнаймен ластанған топырақ үлгісіне 2 мл 10 % изопропил спиртінің ерітіндісін қосу арқылы жүргізілді. Топырақтағы мұнай көмірсутектерін қатты фазалы микроэкстракция әдісімен сулы (ылғалды) ортада анықтау барысында топырақтағы мұнай көмірсутектерінің концентрациясы жоғарлаған сайын шың ауданының өсуі байқалды. 50-1000 мг/кг аралығында түзу сызықты тәуелділік алынып, сулы ортада топырақтағы мұнай көмірсутектері ауа фазасына жақсы ығыстырылатыны анықталды. 5000 мг/кг-нан бастап сорбциялық талшық қанығып кетуіне байланысты мұнай көмірсутектерінің концентрациясы 10000 мг/кг жоғарыламады. Топырақтағы мұнай көмірсутектерін 50 мг/кг-нан 1000 мг/кг концентрациялар аралығында сулы ортада анықтауға болады. Сулы ортада қатты фазалы микроэкстракциямен біріккен газды хромато-масс-спектрометрия әдісімен алынған мұнай көмірсутектерінің шың ауданы мен мұнай өнімдерінің концентрациясы арасындағы калибрлеу қисығы тұрғызылды, нәтежисінде тангенс бұрышы $y = 4,5436x$, ал апроксимация коэффициенті 0,9983-ке тең екендігі анықталды. Калибрлеу қисығының көмегімен 0,5 г ластанған топырақ үлгілеріне 2 мл 10 % изопропил спиртінің ерітіндісін құйып, 1000 мг/кг-ға дейінгі концентрациялар анықталды.

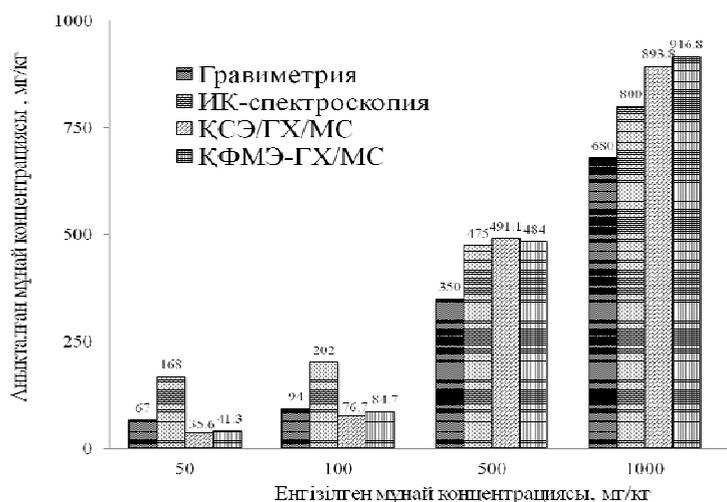
Топырақ құрамындағы мұнай көмірсутектерін газды хроматографиялық әдіспен анықтау кезінде әдетте классикалық қатты-сұйық экстракция түрі қолданылды. Бұл әдістің кемшілігі – көп мөлшерде органикалық еріткіш қолданылып және ұзақ уақыт арнайы қондырғыда (Сокслет қондырғысы немесе кері тоңазытқышпен біріккен құты) экстракция жүргізу.

Экстракция түрлерін салыстыру үшін мұнай көмірсутектерінің концентрациялары белгілі 4 түрлі топырақ үлгілері алынып, 2 қайтара талдау жүргізілді (4-сурет). Экстракцияның екі түрін салыстыру барысында, төмен концентрацияда (50-100 мг/кг) қатты-сұйық экстракция мәндері қатты фазалы микроэкстракцияға қарағанда 10 %-ға төмен нәтиже көрсететіні байқалды. Бұл қатты-сұйық экстракция барысында жеңіл мұнай көмірсутектерінің ұшып кетуімен түсіндіріледі. Экстракция түрлерін салыстыру барысында екі әдістің нәтижелері айтарлықтай айырмашылық көрсетпеді. Қатты фазалы микроэкстракция әдісінің артықшылығы – органикалық еріткіштің қолданылмауы және талдау қысқа уақытта жүргізіледі.



4-сурет – Ластанған топырақтағы мұнай көмірсутектерін қатты фазалы микроэкстракциямен және қатты-сұйық экстракция әдісімен анықтау нәтижелерін салыстыру

Топырақ құрамындағы мұнай көмірсутектерінің жалпы мөлшерін ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен талдау әдістемесі қазіргі таңда қолданыста жүрген гравиметриялық, ИҚ-спектроскопия және ГХ/МС әдістерімен салыстырылды. Алынған нәтижелер 5-суретте көрсетілген.



5-сурет – Мұнай көмірсутектерін анықтау

Қатты фазалы микроэкстракциямен біріккен газды хромато-масс-спектрометрия негізіндегі әдістемені мемлекеттік стандарттар тізіміне енгізілген стандартты әдістемелермен салыстыру айтарлықтай жақсы нәтиже көрсетті. Гравиметриялық әдіс төменгі концентрацияда жоғары нәтиже көрсетіп, сүзу барысында топырақтың ұсақ бөлшектері ерітіндімен бірге өту салдарынан болуы мүмкін. ИҚ спектроскопия әдісімен талдау жүргізілгенде 50–100 мг/кг концентрациялары күтілген мәндерге қарағанда 2-3 есе жоғары мән көрсетті. Мұндай құбылыстың себебі, экстракция барысында топырақтан өсімдіктің органикалық құрамдас бөлігі қоса экстракциялануы және спектралды талдау барысында өсімдіктердің құрамындағы органикалық қосылыстар қосымша сигнал береді.

Қорытынды. Зерттеудің нәтижесінде қатты фазалы микроэкстракция негізіндегі топырақ құрамындағы мұнай көмірсутектерін анықтау әдістемесі стандартты әдістемелермен салыстырғанда нақтырақ нәтижелер алуға мүмкіндік беретіндігі анықталды. Мұнаймен ластанған құрғақ топырақтағы мұнай көмірсутектерін ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен анықтау кезінде топырақ мұнай көмірсутектерін ұстап тұратыны анықталды. Мұнай көмірсутектерінің жалпы мөлшерін ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен сандық анықтау шегі 50-1000 мг/кг анықталды.

ЭДЕБИЕТ

- [1] Абиева Л.К. Экологическое состояние почвенного покрова территории нефтегазовых промыслов Восточного Прикаспия // «Нефть и газ». – 2004. – № 2. – С. 105-109.
- [2] Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. – М.: Недра, 1997. – 470 с.
- [3] Диаров М.Д. Экология и нефтегазовый комплекс. – Алматы: Ғылым, 2003. – Т. 2, 4. – 832 с.
- [4] Жумагулов Б.Т. Экологические проблемы нефтегазовой отрасли // Нефть и газ. – 2005. – № 6. – С. 0240-45.
- [5] Айтекенов К.М., Алекперов А.Б., Ахметов Р.Т. и др. Основные черты современного экологического состояния геологической среды нефтегазоносных бассейнов Казахстана и смежных территорий // Нефтегазоносность Казахстана. – Алматы; Атырау, 2001. – С. 182-183.
- [6] Исмаилов Н.М. Микробиология и ферментативная активность нефтезагрязненных почв // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М., 1988. – С. 222-230.
- [7] Трофимов С.Я., Амосова Я.М., Орлов Д.С. и др. Влияние нефти на почвенный покров и проблема создания нормативной базы по влиянию нефтезагрязнений на почвы // Почвоведение. – 2000. – № 2. – С. 30-33.
- [8] Пасхальный С.П., Экология нефтегазового комплекса // Тезисы докладов I Всесоюзной конференции. – 1988. – С. 201-202.
- [9] Русинов Л.А., Новиков Л.В. Спектральный подход к первичной обработке сигналов аналитических приборов. – Л.: ЛГУ, 1984. – 160 с.
- [10] Определение массовой доли НП в почвах. МВИ гравиметрическим методом. РД 52.18.647–2003. – Обнинск: Научно-производственное объединение «Тайфун», 2003. – 9 с.
- [11] Определение концентрации нефти в почве методом ИКС. МУК 4.1.1956–05. – М.: ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина, 2005. – 15 с.
- [12] Определение валового содержания НП в пробах почвы методом ИКС. РД 52.18.575–96. – Обнинск: Научно-производственное объединение «Тайфун», 1995. – 11 с.
- [13] Методика выполнения измерений массовой доли НП в минеральных, органогенных, органоинеральных почвах и донных отложениях методом ИКС. ПНД Ф 16.1; 2.2.22–98. – Тюмень, 2005. – 17 с.
- [14] Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости Флюорат–02». ПНД Ф 14.1:2.4.128–98. – Введ. 1998–01–01. – 2007. – 17 с.
- [15] СТ РК 1098–2002. ПФА–ГХ метод определения газовой составляющей НП (метан, этан, этилен, пропан, пропилен изо и п–бутан). – Введ. 2004–01–01. – Астана, 2004. – 24 с.
- [16] ГОСТ 54039. Экспресс-метод ИКС для определения количества и идентификации загрязнения почв НП. – Введ. 2012–01–01. – М.: ФГУП СТАНДАРТИНФОРМ, 2011. – 7 с.
- [17] Методика выполнения измерений массовой концентрации НП в пробах природных и очищенных сточных вод (гравиметрический метод). ПНД Ф 14.1:2.116–97. – М., 1997. – 8 с.
- [18] Handbook of Green Analytical Chemistry / Edited by M. de la Guardia and S. Garrigues. – John Wiley and Sons, 2012. – 566 p.
- [19] Arthur C.L., Pawliszyn J. Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused-silica optical fibers // Analytical Chemistry. – 1990. – Vol. 62. – P. 2145-2148.
- [20] Zhang Zh., Jang M.J., Pawliszyn J. Solid-phase microextraction: a solvent free alternative for sample preparation // Analytical Chemistry. – 1994. – Vol. 66(17). – P. 844A-853A.
- [21] Malley D.F., Hunter K.N., Webster B.G. Analysis of diesel fuel contamination in soils by near-infrared reflectance spectrometry and solid phase microextraction // Gas Chromatography Journal of Soil Contamination. – 1999. – Vol. 8(4). – P. 481-489.
- [22] Zuraidah A. M., Nor'ashikin S., Nurul H. M. Application of SPME in profiling hydrocarbons in oil spill cases // The Malaysian Journal of Analytical Sciences. – 2008. – Vol. 12. – P. 46-52.
- [23] Furton K., Hsu Y., Luo T., Norelus A., Rose S. Field and Laboratory comparison of sensitivity and reliability of cocaine detection on currency using chemical sensors, humans, K–Os and SPME/GC/MS // J. Forensic. Sci. – 1996. – Vol. 41. – P. 12-22.
- [24] Abrams M.A., Dahdah N.F., Francu E. Development of methods to collect and analyze gasoline range (C5–C12) hydrocarbons from seabed sediments as indicators of subsurface hydrocarbon generation and entrapment // Applied Geochemistry. – 2009. – Vol. 24. – P. 1951-1970.
- [25] Snow N., Okeyo P. Initial Bandwidth Resulting from splitless and solid phase microextraction gas chromatographic injections // J. High Res. Chromatogr. – 1997. – Vol. 20, N 2. – P. 77-80.
- [26] Parkerton T.F., Stone M.A., Letinski D.J. Assessing the aquatic toxicity of complex hydrocarbon mixtures using solid phase microextraction // Toxicology Letters. – 2000. – Vol. 112–113. – P. 273-282.
- [27] Belau E., Grote C., Spiekermann M., Levsen K. An improved automatic analyzer for organic compounds in water based on headspace (SPME) coupled to GC Field // Anal. Chem. Technol. – 2001. – Vol. 5(1-2). – P. 37-49.
- [28] Arthur C., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J., Belardi R. Environmental analysis of organic compounds in water using solid phase microextraction // J. High Res. Chromatogr. – 1992. – Vol. 15. – P. 741-744.
- [29] Llompарт M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HS SPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // Talanta. – 1999. – Vol. 48. – P. 451-459.
- [30] Lompарт M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // Talanta. – 1999. – Vol. 48, N 2. – P. 451-459.
- [31] Cam D., Gagni S. Determination of petroleum hydrocarbons in contaminated soils using solid-phase microextraction with gas chromatography–mass spectrometry // Journal of Chromatographic Science. – 2001. – Vol. 39(11). – P. 481-486.

[32] Farajzadeh M., Matin A.A. A new PVC-activated charcoal fibre coated on silver wire: application in determination of n-alkanes in the headspace of soil samples by SPME/GC // *Analytical Sciences*. – 2002. – Vol. 18(1). – P. 77-81.

[33] Abilev M., Alimzhanova M., Kenessov B. Optimization of solid-phase microextraction conditions for semi-quantitative determination of total content of petroleum hydrocarbons in soil // *Материалы Международной научно-практической конференции «Дни науки» – 2011 (Прага, Чехия, 27 марта – 5 апреля, 2011 г.)* – С. 67-71.

[34] Alimzhanova M.B., Kenessov B., Nauryzbayev M.K., Koziel J.A. // *Eurasian chem-tech. Journal*, 2012. – Vol. 14, N 4. – P. 169-176.

REFERENCES

- [1] Abieva L.K. *Oil and Gas*, 2004, № 2. P. 105-109 (in Russ.).
- [2] Trofimov S.Y., Amoz J.M., Orlov D.S., et al. *Soil Science*, 2000, № 2, P. 30-33 (in Russ.).
- [3] Bulatov A.I., Makarenko P.P., Chemetov V.Y., M.: *Nedra*, 1997. P. 470 (in Russ.).
- [4] Diarov M.D., *Almaty: Publishing House Gyly*, 2003, part 2, 4, 832 p. (in Russ.).
- [5] Zhumagulov B.T., *Oil and gas*, 2005, N 6. P. 40-45 (in Russ.).
- [6] Aitekenov K.M., Alekperov A.B., Akhmetov R.T., et al. *Oil and gas in Kazakhstan Almaty; Atyrau*, 2001. P. 182-183 (in Russ.).
- [7] Ismailov NM Restoration of contaminated soil ecosystems. M., 1988, P. 222-230. (in Russ.).
- [8] Пасхальный С. П., Тезисы докладов I Всесоюзной конференции. 1988. P. 201-202. (in Russ.).
- [9] Rusyns L.A., Novikov L.V. *LGU*, 1984, 160 p. (in Russ.).
- [10] Obninsk.: Research and Production Association «Typhoon», 2003, 9 p. (in Russ.).
- [11] *GD 4.1.1956-05. M.: Research Institute of Human Ecology and Environmental Hygiene them. AN Sysina*, 2005, 15 p. (in Russ.).
- [12] Obninsk.: Research and Production Association «Typhoon», 1995, 11 p. (in Russ.).
- [13] Tyumen., 2005, 17p. (in Russ.).
- [14] GD 14.1:2.4.128-98, introduction 1998-01-01., 2007, 17 p. (in Russ.).
- [15] GD 2004-01-01, Astana, 2004, 24 p. (in Russ.).
- [16] *GD 2012-01-01, M.: FSUE SNANDARTINFORM*, 2011, 7 p. (in Russ.).
- [17] *GD 14.1:2.116-97. M*, 1997, 8 p. (in Russ.).
- [18] Guardia M., Garrigues S., John Wiley J., *Handbook of Green Analytical Chemistry*, 2012 566 p.
- [19] Arthur C.L., Pawliszyn J. *Analytical Chemistry*, 1990. Vol. 62. P. 2145-2148 (in Eng.).
- [20] Zhang Zh., Jang M.J., Pawliszyn J. *Analytical Chemistry* 1994. Vol. 66(17). P. 844A-853A. (in Eng.).
- [21] Malley D.F., Hunter K.N., Webster B.G. *Analysis of diesel fuel contamination in soils by near-infrared reflectance spectrometry and solid phase microextraction // Gas Chromatography Journal of Soil Contamination*, 1999. Vol. 8(4), P. 481-489 (in Eng.).
- [22] Zuraidah A. M., Nor'ashikin S., Nurul H. M., *The Malaysian Journal of Analytical Sciences* 2008. Vol. 12, P. 46-52 (in Eng.).
- [23] Furton K., Hsu Y., Luo T., Norelus A., Rose S., *J. Forensic. Sci.*, 1996, Vol. 41, P. 12-22 (in Eng.).
- [24] Abrams M.A., Dahdah N.F., Francu E., *Applied Geochemistry*, 2009, Vol. 24, P. 1951-1970 (in Eng.).
- [25] Snow N., Okeyo P., *J. High Res. Chromatogr*, 1997, Vol. 20, N 2. P. 77-80 (in Eng.).
- [26] Parkerton T.F., Stone M.A., Letinski D.J., *Toxicology Letters*, 2000, Vol. 112-113. P. 273-282 (in Eng.).
- [27] Belau E., Grote C., Spiekermann M., Levsen K., *Anal. Chem. Technol*, 2001, Vol. 5(1-2). P. 37-49 (in Eng.).
- [28] Arthur C., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J., Belardi R., *J.High Res.Chromatogr*, 1992 Vol. 15. P. 741-744 (in Eng.).
- [29] Llompart M., Li K., Fingas M., *Talanta*, 1999, Vol.48, N 2. P. 451-459 (in Eng.).
- [30] Lompart M., Li K., Fingas M., *Talanta*, 1999, Vol.48, N 2. P. 451-459 (in Eng.).
- [31] Cam D., Gagni S., *Journal of Chromatographic Science*, 2001, Vol. 39(11). P. 481-486 (in Eng.).
- [32] Farajzadeh M., Matin A. A., *Analytical Sciences*, 2002, Vol. 18(1). P. 77-81 (in Eng.).
- [33] Abilev M., Alimzhanova M., Kenessov B. *International scientific and practical conference "Science Days"*, 2011 (Prague, Czech Republic, March 27 – April 5, 2011), P. 67-71 (in Eng.).
- [34] Alimzhanova M.B., Kenessov B., Nauryzbayev M.K., Koziel J.A. *Eurasian chem-tech. Journal*, 2012, Vol. 14, N 4, P. 169-176 (in Eng.).

СРАВНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ И СТАНДАРТНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ В ПОЧВЕ

А. Т. Жұбан, Т. Н. Акылбекова, М. М. Елемесова, М. Б. Абилев, М. Б. Алимжанова

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби,
Центр химико-физических методов анализа, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: газовая хроматография, загрязнение почвы, твердофазная микроэкстракция, углеводороды нефти.

Аннотация. В ходе определения углеводородов нефти в почве методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с хромато-масс-спектрометрическим методом (ТФМЭ-ГХ-МС) было установлено, что углеводороды нефти хорошо удерживаются почвой, анализ следует проводить в водной среде с добавлением 10% изопропилового спирта. Полученная в результате исследования градуировочная зависимость является линейной в интервале концентраций 50–1000 мг/кг, что дает возможность ее применения для количественного определения углеводородов нефти в почве. При сравнении метода ТФМЭ-ГХ-МС со стандартными методами было установлено, что метод ТФМЭ хорошо подходит для извлечения углеводородов нефти из почвы и не уступает методу твердофазной экстракции в сочетании с ГХ-МС.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 109 – 111

**RESEARCH OF SORPTION PURIFICATION PROCESS
OF PHOSPHORIC ACID FROM THE LEAD NITRATE****M. Zh. Kussainova¹, Hamdi Temel², R. M. Chernyakova, U. Z. Jussipbekov³**¹ Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan,² Department of Chemistry, Faculty of Education, University of Dicle, Diyarbakir, Turkey,³ JSC «Chemical Sciences Institution named after A.B. Bekturov», Laboratory of chemistry of fertilizers and salts,
Almaty, Kazakhstan.

E-mail: marzhan.zhan.84@mail.ru

Key words: sorption, phosphoric acid, the degree of purification, lead cations.

Abstract. To study the sorption properties of the sorbents were chosen lead salts. To a certain volume of a solution with a salt concentration of certain metals that varied from about 0.001 to 0.1 g/l, the ratio of T: L 10:100, and shaken in a water shaker at room temperature of 25 ° C in the range of 5-90 minutes. The maximum sorption of 73 minutes at 28 ° C degree of sorption of lead nitrate is 92.83%. The time factor is interrelated with the temperature process. The highest degree of purification of lead nitrate simultaneously from all impurities is achieved at 28 ° C for 73 minutes.

УДК 541.13

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОТ НИТРАТА СВИНЦА****М. Ж. Кусаинова¹, Хамди Темел², Р. М. Чернякова, У. Ж. Джусипбеков³**¹ Казахстанский-Британский технический университет, Алматы, Казахстан,² Университет Диджле (Dicle), Диярбакыр, Турция,³ АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан**Ключевые слова:** сорбция, фосфорная кислота, степень очистки, катионы свинца

Аннотация. Для изучения сорбционных свойств сорбентов были выбраны соли свинца. К определенному объему раствора соли с определенной концентрацией металлов, которая варьировалась от 0,001 до 0,1 г/л, соотношение Т:Ж 10:100 и встряхивали в водяном встряхивателе при комнатной температуре 25°C в интервале 5-90 минут. Максимальная сорбция 73 минут при 28 °С степень сорбции нитрат свинца составляет 92,83%. Фактор времени взаимосвязан с температурой процесса. Наибольшая степень очистки нитрат свинца одновременно от всех примесей достигается при 28°C за 73 минут.

В настоящее время фосфорная кислота является одним из крупнотоннажных продуктов химической промышленности. Она применяется не только в производстве удобрений, но и изготовлении технических и пищевых, потребляемых удобрений, но и в изготовлении технических и пищевых солей, сахарной, керамической, стекольной, текстильной и др. Применяют ортофосфорную кислоту довольно широко. Основным ее потребителем служит производство фосфорных и комбинированных удобрений: фосфорных солей аммония, натрия, кальция, марганца и алюминия, а также для органического синтеза, в производстве активированного угля и киноплёнки, для

производства огнеупоров, огнеупорных связующих, керамики, стекла, удобрений, синтетических моющих средств, в медицине, в металлообрабатывающей промышленности для очистки и полировки металлов, в текстильной для выработки пищевой фосфорной кислоты. Фосфорная кислота производится двумя способами: тепловой процесс который производит чистую кислоту с огромным затратам энергии и мокрый способ, который включает себе химическую реакцию фосфата с минеральной кислотой [1]. Мокрый способ применяется для производства фосфорной кислоты во многих странах. Фосфорная кислота перед применением должен быть очищен от тяжелых металлов для ряда отраслей (пищевые добавки, удобрения и моющих средств). В полученное мокрым способом фосфорной кислоте содержатся количество органических и неорганических примесей. Некоторые из этих неорганических примесей тяжелых ионов, такие как медь, кадмий, цинк и свинец, которые является опасными веществами. Полученной мокрым способом непосредственно используются в качестве удобрений и в пищевые продукты, в фармацевтике, сахарной промышленности [2].

Фосфорная промышленность, базирующаяся на сырье фосфоритоносного бассейна Каратау, вносит существенный вклад в экономику южного региона Республики Казахстан. Так уже около 47 лет рудной базой отечественной фосфорной промышленности являются месторождения бассейна Каратау и в настоящее время из 45 месторождений основными промышленными ресурсами являются пять главных месторождений: Жанатас, Кокжон, Коксу, Аксай и Чулактау [3], с содержанием основного компонента P_2O_5 от 19 до 26%.

Следует отметить, что фосфорная кислота является основным полупродуктом в производстве фосфорных и сложных концентрированных удобрений, и других фосфорсодержащих соединений.

ФК загрязнена примесями недоокисленных форм фосфора, соединениями свинца, кадмия, меди, кальция, магния, железа, алюминия, а также твердых минеральных взвесей [4].

В настоящее время загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами признается одной из главных проблем экологии и здоровья населения. Включение свинца, кадмия и меди в число приоритетных загрязнителей объясняется их высокой токсичностью, способностью накапливаться в организме человека, а также повсеместным присутствием в окружающей среде. Поступление тяжелых металлов в биосферу происходит по разным причинам. Одной из которых является вовлечение в производство низкосортного и забалансового сырья, в частности низкокачественных фосфоритов и отходов производства фосфора (фосфорных шлаков и шламов). Получаемые из такого сырья термическая фосфорная кислота I и II сорта и экстракционная фосфорная кислота, загрязнены растворёнными примесями в виде различных соединений и солей, перешедших из состава фосфатного сырья, в том числе солей тяжелых металлов. Тяжелые металлы переходят в фосфорные удобрения и далее мигрируют в почву, водоемы, атмосферу [5]. В связи с выше изложенным возникает необходимость в предварительной очистке фосфорных кислот.

Для изучения сорбционных свойств сорбентов были выбраны соли $Pb(NO_3)_2$. К определенному объему раствора соли с определенной концентрацией металлов, которая варьировалась от 0,001 до 0,1 г/л, соотношение Т:Ж 10:100, прибавляли навески сорбентов (0,001; 0,0209; 0,0505; 0,0802; 0,1 г) и встряхивали в водяном встряхивателе при комнатной температуре 25°C в интервале 5-90 минут, концентрация фосфорной кислоты 20,85%. Далее содержимое флаконов центрифугировали в течение 30 мин при 6000 оборотов в минут и затем фильтровали. Остаточную концентрацию металлов в фильтрате определяли путем атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

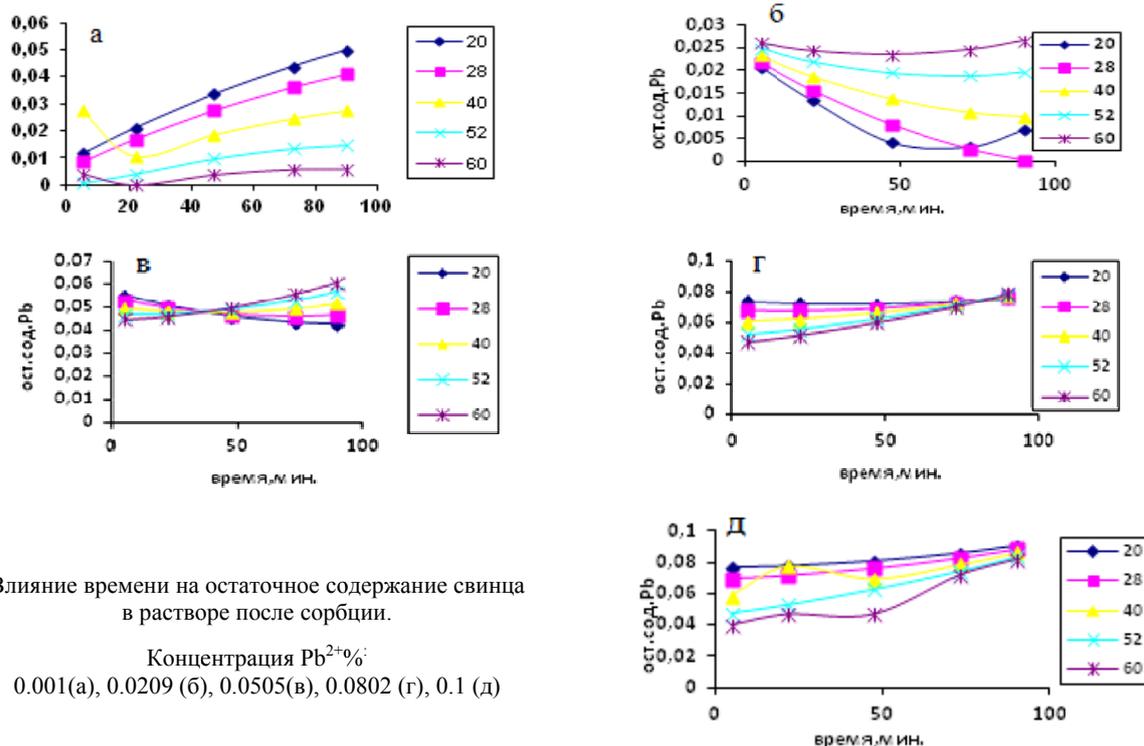
Степень сорбции (R, %) рассчитывали по формуле (1):

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов металла в растворе, мг/л; C_p – концентрация ионов металла в растворе после взаимодействия с сорбентом, мг/л.

Максимальная сорбция 73 минут при 28 °C степень сорбции Pb^{2+} ионов составляет 92,83%.

Следует отметить, что фактор времени взаимосвязан с температурой процесса. Наибольшая степень очистки нитрат свинца одновременно от всех примесей достигается при 28°C за 73 минут.



ЛИТЕРАТУРА

- [1] El-Zahhar A.A., Sharaf El-Deen S.E., R.R. Sorption of iron from phosphoric acid solution using polyacrylamide grafted activated carbon // Arab Journal of Nuclear Science and Applications. – 2013. – 46 (4). – P. 27-38.
- [2] Юсупбеков Б.К., Тимченко А.И. Открытая разработка фосфоритных месторождений Каратау. – Алма-Ата: Наука АН КазССР, 1970. – 188 с.
- [3] Бектуров А.Б., Литвиненко В.И., Стародубова Г.Г., Моисеевич О.Ю., Бабаева Н.В. О фазовом составе твердых примесей в шламовой фосфорной кислоте // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1978. – № 4. – С. 6-11.
- [4] Бектуров А.Б., Литвиненко В.И., Арынов К.Т., Урекешева С.М., Горинская В.С. Изучение процесса получения триполифосфата натрия из шламовой фосфорной кислоты // Физико-химические исследования фосфат-, силикат-, ртуть-содержащих систем: Сб. научн. тр. – Алма-Ата, 1985. – Т. 65. – С. 157-188.
- [5] Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 142 с.

REFERENCES

- [1] El-Zahhar A.A., Sharaf El-Deen S.E. Arab Journal of Nuclear Science and Applications, **2013**, 46, 4, 27-38 (in Eng.).
- [2] Yusupbekov B.K., Timchenko A.I. Open development of phosphorite deposits of the Karatau. Alma-Ata: Science, Academy of Sciences of the Kazakh SSR, 1970. 188 p. (inRuss.).
- [3] Bekturov A.B., Litvinenko V.I., Starodubova G.G., Moiseich O.J., Babaev N.V. News of Academy of Sciences of the Kazakh SSR. Ser. chem, **1978**, 4, 6-11 (in Russ.).
- [4] Bekturov A.B., Litvinenko V.I., Arynov K.T., Urekeshova S.M., Gorinskiy V.S. Study process of obtaining sodium tripolyphosphate of phosphoric acid slurry. Physico-chemical studies of phosphate-, silicate-, mercury-containing systems: Sat. Scien. tr. Alma-Ata, 1985. P. 157-188 (inRuss.).
- [5] Alekseev Y. Heavy metals in soils and plants. L: Agropromizdat, 1987. 142 p. (inRuss.).

ҚОРҒАСЫН НИТРАТЫНЫҢ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫНДАҒЫ СОРБЦИЯЛАНУ ҮДЕРІСІН ЗЕРТТЕУ

М. Ж. Құсайынова¹, Хамди Темел², Р. М. Чернякова, Ө. Ж. Жүсіпбеков³

¹ Қазақ-Британтехникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

² Диджле (Dicle) Университеті, Диярбакыр, Түркия,

³ А. Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: сорбция, фосфор қышқылы, тазарту дәрежесі, қорғасын катиондары.

Аннотация. Сорбенттердің сорбциялық қасиеттерін зерттеу үшін қорғасын тұздары таңдалды. Шамамен 0,1 г/л-ден 0,001 г/л дейін, Қ:С қатынасы 10:100, және 5-90 минут диапазонында 25°C бөлме температурасында су шейкерінде араластырылды. Қорғасын нитратының максималды сорбциялануы 73 минут 28°C-да 92,83% құрайды.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 112 – 116

STUDY OF SORPTION OF DIVALENT CATIONS WITH NATURAL ZEOLITE FROM ACIDIC MEDIUM

U. Z. Jussipbekov¹, Hamdi Temel², R. M. Chernyakova¹, M. Zh. Kussainova³,
R. A. Kaiynbayeva, N. N. Kozhabekova, K. Y. Yermekova¹

¹ JSC «Chemical Sciences Institution named after A. B. Bekturov»,
Laboratory of chemistry of fertilizers and salts, Almaty, Kazakhstan,

² Department of Chemistry, Faculty of Education, University of Dicle, Diyarbakir, Turkey,

³ Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: marzhan.zhan.84@mail.ru

Key words : lead (II), Cd (II), zinc (II) cations, natural zeolite, phosphoric acid, sorption, desorption

Abstract. The effect of temperature on the process of simultaneous sorption Pb (II), Cd (II), Zn (II) in phosphoric acid was studied. The interference temperature and concentration of phosphoric acid in the process of sorption was revealed. It was found that the temperature rise initiates desorption of Pb and Zn cations in dilute acids and cations Cd - in the entire range of concentrations of phosphoric acid. Analysis of the results showed that at 22 °C more fully adsorbed cations Cd and Zn 18-25% H₃PO₄ (as P₂O₅), and all the cations (Cd, Zn, Pb) - 36.5% P₂O₅ acid by, while at 90 °C simultaneously sorbed cations Cd, Zn and Pb in concentrated H₃PO₄.

УДК 541.13

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ С ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ ИЗ КИСЛОЙ СРЕДЫ

У. Ж. Джусипбеков¹, Хамди Темаль², Р. М. Чернякова¹, М. Ж. Кусаинова³,
Р. А. Кайынбаева, Н. Н. Кожабекова, К. Е. Ермекова¹

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

² Университет Диджле (Dicle), Диярбакыр, Турция,

³ Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан.

Ключевые слова: катионы свинца (II), кадмия (II), цинка (II), природный цеолит, фосфорная кислота, сорбция, десорбция

Аннотация: Исследовано влияние температуры на процесс одновременной сорбции катионов Pb (II), Cd (II), Zn (II) в фосфорной кислоте. Выявлено взаимовлияние температуры и концентрации фосфорной кислоты на процесс сорбции катионов. Установлено, что повышение температуры инициирует процесс десорбции катионов Pb и Zn в разбавленных кислотах, а катионов Cd – во всем исследуемом интервале концентраций фосфорной кислоты. Анализ полученных результатов показал, что при 22°C наиболее полно сорбируются катионы Cd и Zn в 18-25% H₃PO₄ (по P₂O₅), а все катионы (Cd, Zn, Pb) – в 36,5% по P₂O₅ кислоте, в то время как при 90°C одновременно сорбируются катионы Cd, Zn и Pb в концентрированной H₃PO₄.

В настоящее время существуют различные методы очистки фосфорных кислот от тяжелых металлов с использованием как органических, так и неорганических реагентов [1-3]. Одним из наиболее эффективных методов очистки фосфорных кислот от катионов тяжелых металлов является сорбционный метод с использованием природных алюмосиликатов, в частности цеолитов.

Цеолиты кислотоустойчивы и термоустойчивы, не канцерогенны, так как содержание токсичных элементов в минерале не превышает $0,001 \text{ мг/г}$ цеолита для мышьяка, свинца и ртути, что делает их перспективными сорбентами в различных средах [4, 5].

Поскольку температура процесса оказывает существенное влияние на процесс сорбции ряда катионов [6-8], то в данной работе исследовано ее влияние на процесс катионов тяжелых металлов в модельной системе « Cd^{2+} (Pb^{2+} , Zn^{2+}) - H_3PO_4 – цеолит».

Процесс сорбции катионов свинца (II), кадмия (II) и цинка (II), осуществляли при постоянных значениях соотношения H_3PO_4 :цеолит (Т:Ж) равном 10:100 и концентрации катионов: $C_{\text{Cd}} = C_{\text{Pb}} = C_{\text{Zn}} = 0,05\%$. Температуру процесса меняли в пределах от 25 до 50°C , время – от 5 до 90 мин. и $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ по P_2O_5 – от 18-55%.

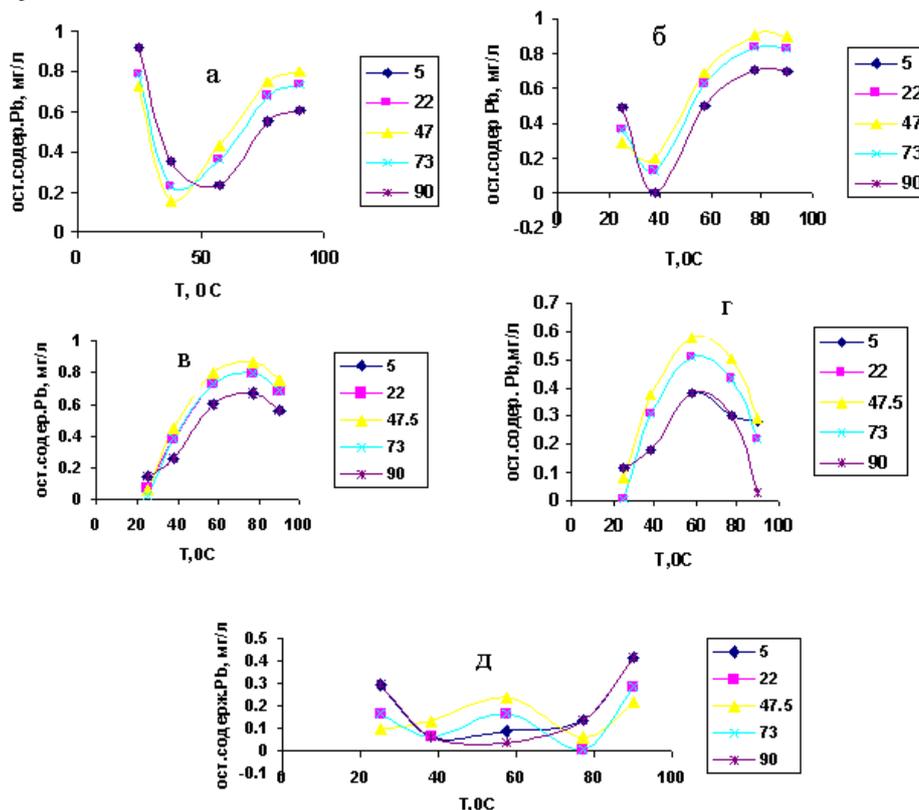


Рисунок 1 – Влияние температуры на остаточное содержание свинца в растворе.
Концентрация H_3PO_4 по P_2O_5 , %: 18 (а); 25,4(б); 36,5 (в); 47,6 (г); 55(д)

Как видно из рисунка 1 температура процесса сорбции катионов Pb^{2+} взаимосвязана с концентрацией фосфорной кислоты. Кинетические кривые сорбции свинца в зависимости от температуры в разбавленной фосфорной кислоте (18-25% по P_2O_5) носят экстремальный характер и имеют четко выраженный минимум в области $40\text{-}50^\circ\text{C}$ (рисунок 1 а, б). Наибольшая степень сорбции свинца достигается при указанных температурах. Например, при 40°C в 25,4%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте степень ее очистки составляет (99,1-99,7)%. Наличие минимума на кривой сорбции катионов свинца обусловлено процессом их десорбции из сорбента в очищаемый раствор. Процесс сорбции катионов Pb протекает по схеме сорбция \rightarrow десорбция. То есть повышение температуры инициирует процесс их десорбции. Кривые зависимости остаточного содержания катионов Pb (II) от температуры в H_3PO_4 с концентрацией 36-48% P_2O_5 характеризуются наличием максимума в области $60\text{-}70^\circ\text{C}$ (рисунок 1 в, г). Минимальное содержание свинца в растворе с указанной концентрацией P_2O_5 достигается при 22 и 90°C . Так при 22 и 90°C в фосфорной кислоте с $C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 47,6\%$ за 22 минуты кислота очищается соответственно на 99,9 и 65,4%.

В более концентрированной H_3PO_4 (55% по P_2O_5) на сорбцию катионов Pb оказывают влияние температура и продолжительность процесса (рисунок 1 д). Кривые остаточного содержания свинца

от температуры также носят экстремальную зависимость. Однако на кривых, полученных в интервале от 47 до 90 минут, имеется максимум при 58°C и минимум при 78°C. В указанном интервале времени сорбция свинца протекает практически сразу после внесения цеолита в кислоту, с повышением температуры до 58°C идет его десорбция из цеолита в раствор, а в интервале 58-78°C цеолит снова проявляет сорбционные свойства по отношению к катионам Pb (II). При более высокой температуре от 78 до 90°C происходит выход Pb (II) (десорбция) из цеолита в раствор кислоты. Процесс его сорбции протекает по схеме сорбция → десорбция → сорбция → десорбция. То есть, высокая температура инициирует процесс десорбции свинца из сорбента в фосфорнокислый раствор. До 22 минут и при 90 минутах на кривых сорбции проявляется минимум при 58°C, что соответствует максимальной степени очистки кислоты от свинца ($K_{Pb} = 79\%$). Оптимальной температурой сорбции катионов Pb^{2+} в разбавленной фосфорной кислоте (18-25% по P_2O_5) будет 40-50°C, в 36-48% по P_2O_5 фосфорной кислоте – 22 и 90°C, а в концентрированной H_3PO_4 (55% P_2O_5) - 58°C для 22 и 90 минут, а в интервале от 47 до 90 минут – 22 и 78°C.

Кинетические кривые сорбции катионов Cd от температуры носят экстремальный характер с минимумом при 45-55°C (рисунок 2). Остаточное содержание кадмия в очищаемом растворе во всем исследуемом интервале времени и для всех концентраций фосфорной кислоты с повышением температуры до указанного значения уменьшается и с дальнейшим ростом температуры увеличивается. Процесс сорбции катионов Cd^{2+} протекает по схеме сорбция → десорбция. Повышение температуры свыше 45-55°C инициирует процесс десорбции катионов кадмия, то есть уменьшает степень их сорбции. Так, степень сорбции кадмия (II) при 40°C в 25% H_3PO_4 (по P_2O_5) за 73 минуты составляет 99,8%, при 60°C - 89,3%, при 90°C - 55,9%. Оптимальной температурой процесса сорбции катионов Cd является 45-55°C.

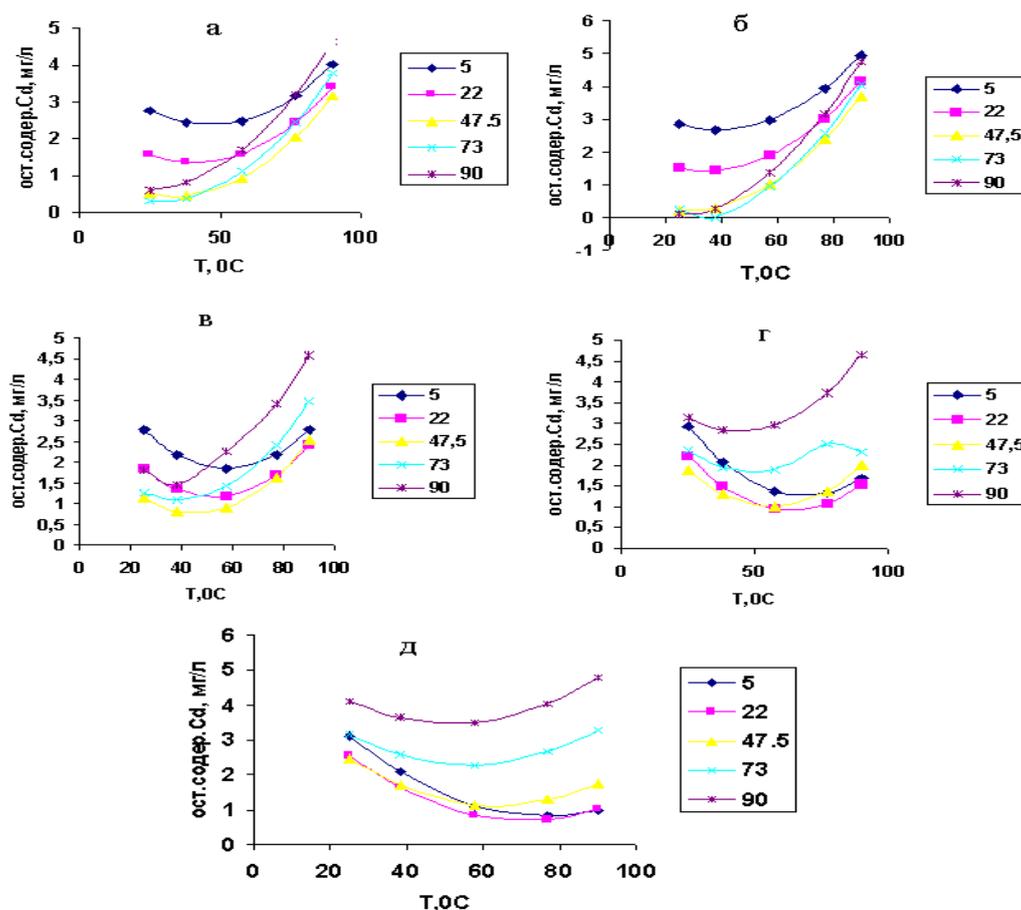


Рисунок 2 – Влияние температуры на остаточное содержание кадмия в растворе. Концентрация H_3PO_4 по P_2O_5 , %: 18 (а); 25,4(б); 36,5 (в); 47,6 (г); 55(д)

Кинетические кривые сорбции катионов Zn (II) от температуры имеют прямолинейный характер, однако их направление определяется концентрацией фосфорной кислоты. Так, остаточное содержание катионов Zn находится в прямой зависимости от температуры в 18-37% по P_2O_5 фосфорной кислоте (рисунок 3 а-в), но в обратной в 47-55% по P_2O_5 кислоте (рисунок 3 г, д). Исходя из полученных результатов следует, что в разбавленных фосфорных кислотах повышение температуры уменьшает сорбционную способность природного цеолита по отношению к катионам Zn, также как и в случае со свинцом (рисунок 1 а,б).

В концентрированной H_3PO_4 повышение температуры оказывает наоборот положительный эффект на сорбционную способность природного цеолита по отношению к катионам цинка. Максимально высокая степень сорбции катионов Zn (II) наблюдается при 22°C в 18-37% H_3PO_4 (по P_2O_5) и при 90°C в 47-55% H_3PO_4 (по P_2O_5). Например, при 22°C за 22 минуты в 25% H_3PO_4 (по P_2O_5) $K_{Zn} = 99,5\%$, а в 55% H_3PO_4 (по P_2O_5) – 70,1%. Оптимальной температурой является: 22°C и 90°C соответственно для 18-37% 47,6-55% по P_2O_5 фосфорных кислот.

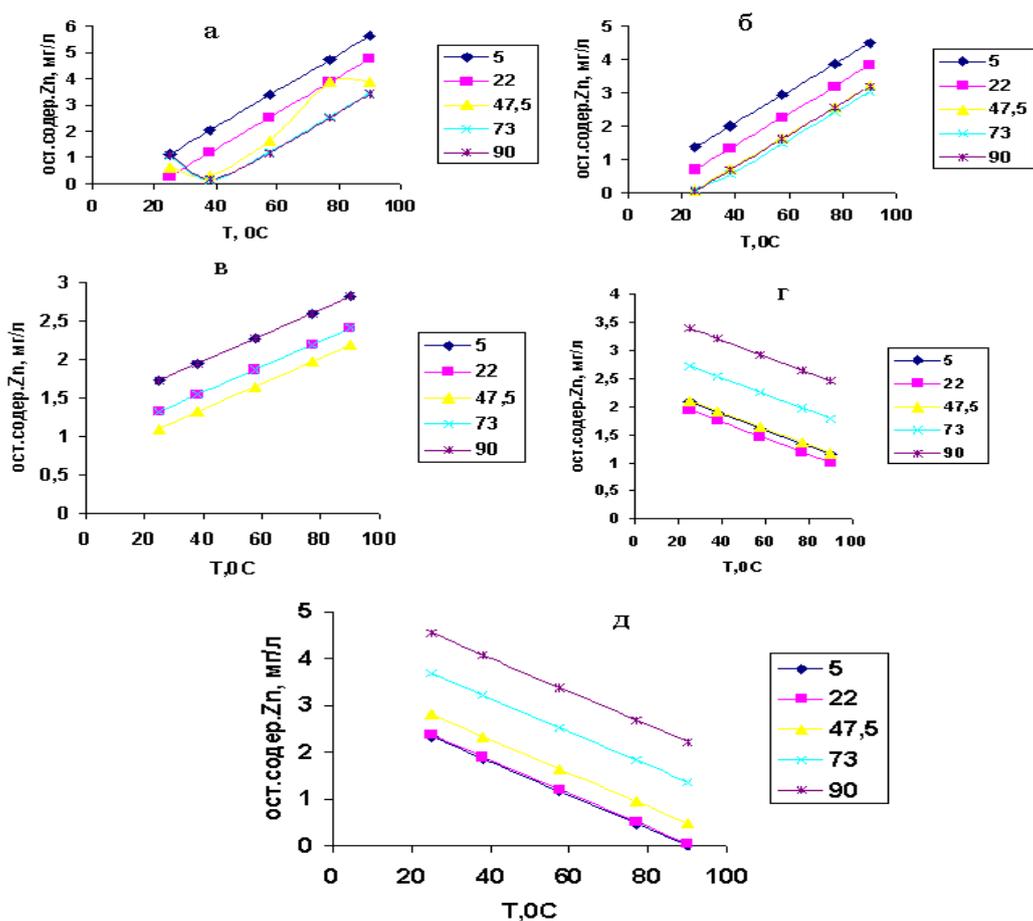


Рисунок 3 – Влияние температуры на остаточное содержание цинка в растворе.
Концентрация H_3PO_4 по P_2O_5 , %: 18 (а); 25,4(б); 36,5 (в); 47,6 (г); 55(д)

Анализ полученных результатов показал, что при 22°C наиболее полно сорбируются катионы Cd и Zn в 18-25% H_3PO_4 (по P_2O_5), а все катионы (Cd, Zn, Pb) - в 36,5% по P_2O_5 кислоте, в то время как при 90°C одновременно сорбируются катионы Cd, Zn и Pb в концентрированной H_3PO_4 . То есть можно выбирать температуру сорбции, при которой природный цеолит либо сорбирует все катионы, или проявляет избирательную сорбционную способность по отношению к тому или иному катиону и сорбирует их в большем или меньшем количестве.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Алыков, Н. М. Поверхностно-активные вещества и флокулянты в объектах окружающей среды. Методы концентрирования, определения и удаления. – Астрахань: Изд. дом «Астраханский университет», 2011. – 107 с.
- [2] Потапова А.И., Бектуров А.Б., Жекеев М.К., Джурумбаев А.И. Очистка фосфорной кислоты методом экстракции органическими растворителями // Изв. АН Каз ССР. Сер. хим. – 1985. – № 6. – С. 9-15.
- [3] Жекеев М.К., Евдокимова С.А., Сраждинова Г.Л., Хачиян С.В., Потапова А.И. Очистка термической фосфорной кислоты от примесей металлов // Сб. Фосфорная промышленность. – М., 1983. – № 6. – С. 12.
- [4] Евтюхов С.А. Изучение сорбционных свойств природных алюмосиликатов (глина, суглинки, супесь, цеолит) // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76. – С. 1455-1457.
- [5] Мартынова Т.М., Межевич Н.Е. Очистка сточных вод от нефтепродуктов природными цеолитами // Журн. «Энергоснабжение и водоподготовка». – 2002. – № 4. – С. 17-22.
- [6] Султанбаева Г.Ш. Разработка технологии очистки шламовой фосфорной кислоты цеолитом: Дис. ... к.х.н., 16.09.07. – Алматы, 2007. – 144 с.
- [7] Кожабекова Н.Н. Очистка технической серной кислоты цеолитом. дис.... к. х.с., 15.11.10. – Алматы, 2009. – 150 с.
- [8] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Наука, 1976. – 320 с.

REFERENCES

- [1] Alykov N.M. Surfactants and flocculants in the environment. Methods of concentration, detection and removal. Astrakhan: Univ. house "Astrakhan University", 2011. 107 p. (in Russ.).
- [2] Potapov A.I., Bekturov A.B., Zhekeev M.K., Dzhurumbaev A.I. *Math. Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Ser. him*, **1985**, 6, 9-15 (in Russ.).
- [3] Zhekeev M.K., Evdokimov S.A., Srazhdinova G.L., Khachian S.V., Potapov A.I. *Phosphoric industry*, Moscow, **1983**, 6, 12 (in Russ.).
- [4] Evtuyuhov S.A. *Zhurn. prikl. himii*, **2003**, 76, 1455-1457 (in Russ.).
- [5] Martynov T.M., Mezhevich N.E. *Power supply and water treatment*, **2002**, 4, 17-22 (in Russ.).
- [6] Sultanbaeva G.S. Development of technology for purification of phosphoric acid zeolite slurry: Dis. ... k.h.n., 16.09.07. Almaty, 2007. 144 p. (in Russ.).
- [7] Kozhabekova N.N. Purification of the technical sulfuric acid zeolite. dis to. HS, 15.11.10. Almaty, 2009. 150 p (in Russ.).
- [8] D. Breck Zeolite molecular sieves. M.: Nauka, 1976. 320 p. (in Russ.).

ЭКВАЛЕНТТІ КАТИОНДАРДЫ ҚЫШҚЫЛДЫ ОРТАДА ТАБИҒИ ЦЕОЛИТПЕН
СОРБЦИЯЛАНУЫН ЗЕРТТЕУ

Ө. Ж. Жүсіпбеков¹, Хамди Темалы², Р. М. Чернякова¹, М. Ж. Құсайынова³,
Р. А. Қайынбаева, Н. Н. Қожабекова, Қ. Е. Ермекова¹

¹ Қазақ-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

² Диджле (Dicle) Университеті, Диярбакыр, Түркия,

³ А. Б. Бектуров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қорғасын (II), кадмий (II), цинка (II) катиондары сорбциясы, табиғи цеолит, фосфор қышқылы, сорбция, десорбция.

Аннотация. Фосфор қышқылында бір мезгілде Pb (II), Cd(II), Zn (II) сорбциялану процесіне температураның әсері зерттелінді. Сорбция процесінде фосфор қышқылының кедергілер температурасы мен концентрациясы анықталынды. Сұйытылған фосфор қышқылдарында Pb және Zn шоғырлануы барлық диапазонында – температураның өсуі, ал Cd катиондары фосфор қышқылының концентрациясының барлық интервалда десорбцияға алып келеді.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 117 – 121

**STUDY OF SIMULTANEOUS SORPTION
OF DIVALENT CATIONS Pb, Cd, Zn WITH NATURAL ZEOLITE
FROM PHOSPHORIC-ACIDIC MEDIUM****R. M. Chernyakova, U. Zh. Dzhusipbekov, R. A. Kainbaeva, N. N. Kozhabekova,
K. E. Yermekova, G. Sh. Sultanbaeva, E. A. Tusupkaliev**JSC «Chemical Sciences Institution named after A.B. Bekturov»,
Laboratory of chemistry of fertilizers and salts, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: kymbat_e@mail.ru**Key words:** lead (II), Cd (II), zinc (II) cations, natural zeolite, phosphoric acid, sorption, desorption, removal.**Abstract.** Based on the obtained results it is followed that in order to achieve the fullest possible sorption Pb (II), Cd (II) and Zn (II) concentration there must be considered erasable phosphoric acid solution and the temperature during the process. It was revealed that only 36.5% w P₂O₅ phosphoric acid for 40-45 minutes would maximize the adsorbed simultaneously all three cations Pb (II), Cd (II), Zn (II). By varying the time and temperature of the process given the P₂O₅ concentration in the phosphoric acid (phosphoric acid solution) can be cleaned with a solution of Pb and Cd from 98-99%. To achieve the fullest possible adsorption of cations of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) concentration there must be considered erasable phosphoric acid solution and the temperature during the process.

УДК 541.13

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОДНОВРЕМЕННОЙ СОРБЦИИ
ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ Pb, Cd, Zn
ПРИРОДНЫМ ЦЕОЛИТОМ ИЗ ФОСФОРНО-КИСЛОЙ СРЕДЫ****Р. М. Чернякова, У. Ж. Джусипбеков, Р. А. Кайынбаева, Н. Н. Кожабекова,
К. Е. Ермакова, Г. Ш. Султанбаева, Е. А. Тусупкалиев**

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

Ключевые слова: катионы свинца (II), кадмия (II), цинка (II), природный цеолит, фосфорная кислота, сорбция, десорбция, очистка.**Аннотация.** Исходя из полученных результатов следует, что для достижения максимально полной сорбции катионов Pb (II), Cd (II) и Zn (II) необходимо учитывать концентрацию очищаемого раствора фосфорной кислоты, время и температуру процесса. Выявлено, что только в 36,5%-ной по P₂O₅ фосфорной кислоте за 40–45 минут будут максимально полно сорбироваться одновременно все три катиона Pb (II), Cd (II), Zn (II). Варьируя время, температуру процесса и учитывая концентрацию P₂O₅ в фосфорной кислоте (фосфорно-кислом растворе) можно очищать раствор от Pb и Cd на 98-99%. Для достижения максимально полной адсорбции катионов Pb (II), Cd (II) и Zn (II) необходимо учитывать концентрацию очищаемого раствора фосфорной кислоты, время и температуру процесса.Концентрация фосфорной кислоты является важным фактором процесса. В Казахстане производится термическая фосфорная кислота (ТФК, 55-57% P₂O₅) и экстракционная фосфорная кислота (ЭФК, 19-22% P₂O₅) из фосфоритов Каратау, которые загрязнены катионами металлов,

переходящими из фосфатного сырья. Кроме того имеются кислые фосфорсодержащие стоки фосфорного и металлургического производств, также загрязненных катиона - примесями. Из-за наличия примесей применение кислот и растворов ограничено и возникает необходимость в их очистке. Большинство способов очистки концентрированных минеральных кислот основаны на применении дорогостоящих неорганических и органических реагентов, связаны с расходом электроэнергии, созданием особых условия (0°C), либо с длительностью и много стадийностью процесса [1, 2]. Экономически целесообразными являются сорбционные методы очистки, где в качестве сорбентов применяются природные осадители с сорбционными свойствами, такие как цеолиты.

Поскольку фосфорные кислоты и растворы имеют различную концентрацию по P_2O_5 , поэтому исследовано влияние концентрации P_2O_5 на сорбционную способность природного цеолита по отношению к катионам Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} в их совместном присутствии в очищаемом растворе.

В работе использовали 18-55% по P_2O_5 фосфорную кислоту. Менее концентрированные кислоты готовили из 55%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоты, марки х.ч.

Условия проведения процесса сорбции катионов свинца (II), кадмия (II) и цинка (II) были следующие: соотношение H_3PO_4 :цеолит (Т:Ж) равно 10:100, равная концентрация катионов $C_{\text{Cd}} = C_{\text{Pb}} = C_{\text{Zn}} = 0,05\%$. Температуру процесса меняли в пределах от 25 до 50°C , а время – от 5 до 90 мин.

Анализ полученных данных выявил взаимовлияние концентрации H_3PO_4 и температуры на процесс сорбции катионов Pb. Сорбционные кривые свинца в зависимости от концентрации фосфорной кислоты характеризуются наличием минимума и максимума в 25%-ной и 40-45%-ной по P_2O_5 кислотах при 38°C и 90°C (рисунок 1 а, г). Степень сорбции Pb (II) в кислотах указанной концентрации повышается. Наличие максимума и минимума на кривых сорбции ионов Pb^{2+} в зависимости от концентрации H_3PO_4 обусловлено процессами сорбции и десорбции. В 30-35%-ной по P_2O_5 кислоте сорбционные кривые свинца в интервале $57,5$ - 77°C имеют экстремальный характер с одним максимумом (рисунок 1 б, в). То есть степень сорбции свинца природным цеолитом с увеличением концентрации H_3PO_4 до 30-35%-ного содержания P_2O_5 в ней в указанном интервале температур уменьшается, а в более концентрированных кислотах снова повышается. Известно, что разбавленные минеральные кислоты образуют достаточно агрессивные среды [3] и способны

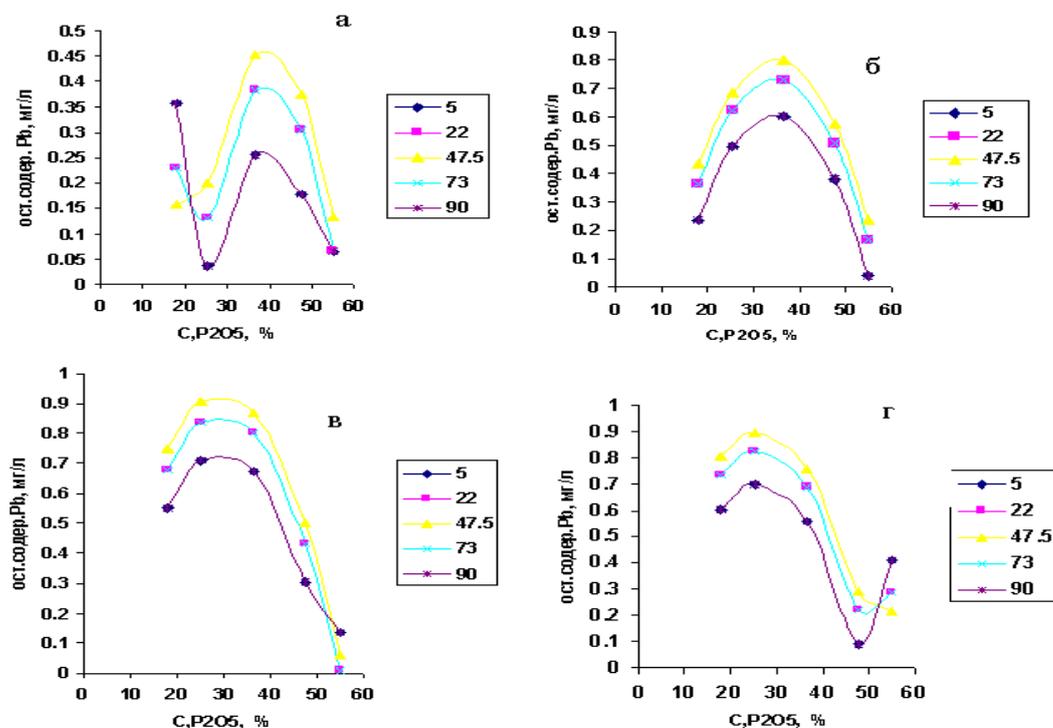


Рисунок 1 – Влияние концентрации H_3PO_4 на остаточное содержание свинца в растворе. Температура, $^{\circ}\text{C}$: 37,98 (а), 57,5 (б), 77,03 (в), 90 (г)

активировать минеральное сырье [4, 5]. Поэтому в 22%-ной по P_2O_5 и концентрированной фосфорной кислотах природный цеолит подвергается активации вследствие чего увеличивается его сорбционная способность по отношению к катионам Pb (II) [6]. Не исключено, что появление минимумов и максимумов на сорбционных кривых связано с сорбцией наряду с ионами Pb присутствующих в кислоте катионов Cd (II) и Zn (II).

Максимально высокая степень сорбции катионов Pb в 22%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте достигается при $38^\circ C$ за 90 минут и составляет 98,7%, а в 55% по P_2O_5 кислоте за 22 минуты и K_p равна 97,4%.

Как видно из рисунка 2 на остаточное содержание катионов кадмия в H_3PO_4 после сорбции природным цеолитом оказывает одновременно влияние концентрация P_2O_5 , время контакта сорбента с очищаемым раствором и температура процесса. При этом характер кривых для каждого из сорбируемых катионов в пределах исследуемых температур схож между собой. Сорбционные кривые ионов Cd^{2+} от концентрации фосфорной кислоты носят практически прямолинейный характер. Остаточное содержание катионов кадмия (II) с увеличением концентрации P_2O_5 в фосфорной кислоте повышается во всем исследуемом интервале времени при $25^\circ C$ (рисунок 2 а). Причем наиболее интенсивное увеличение Cd^{2+} в кислоте происходит в интервале времени от 47 до 90 минут.

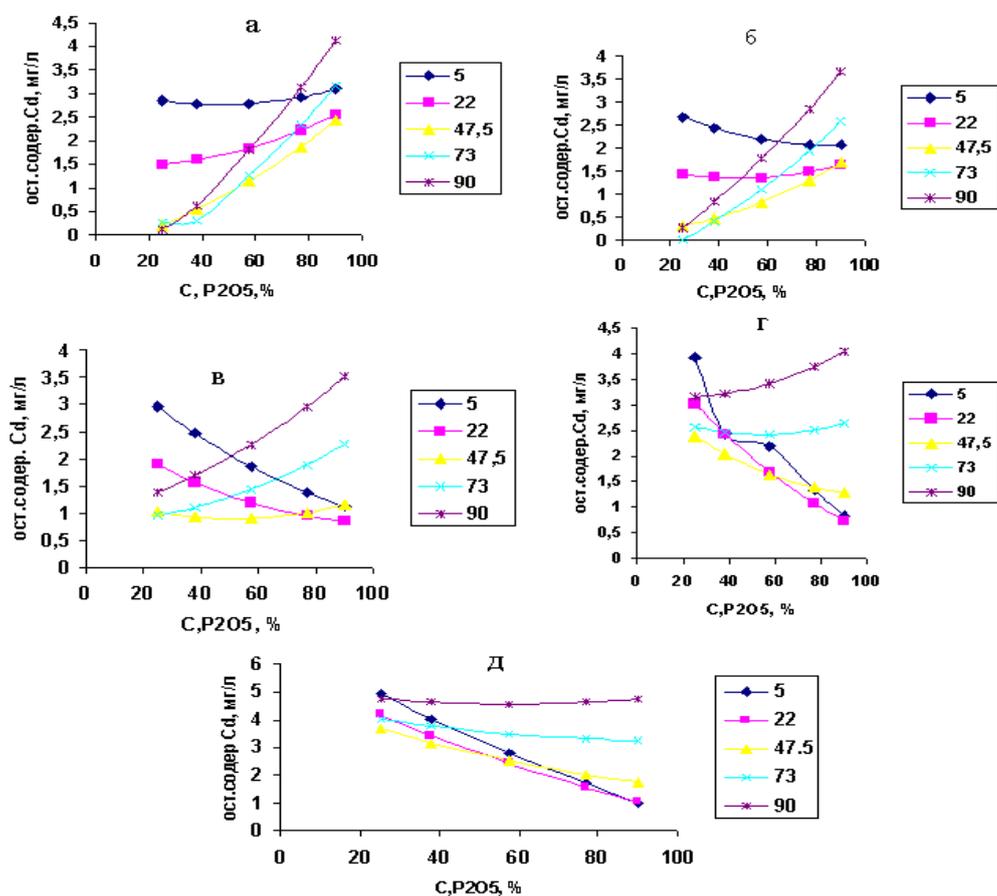


Рисунок 2 – Влияние концентрации H_3PO_4 на остаточное содержание кадмия в растворе. Температура, $^\circ C$: 25 (а), 28 (б), 40 (в), 52 (г), 60 (д)

Повышение концентрации P_2O_5 в кислоте с одновременным увеличением температуры до $40^\circ C$ способствует уменьшению концентрации катионов Cd^{2+} в растворе в интервале времени от 5 до 22 минут (рисунок 2 б, в). Данная зависимость усиливается при 52 и $60^\circ C$ и расширяется интервал времени снижения содержания кадмия в кислоте до 48 минут (рисунок 2 г, д).

На остаточное содержание кадмия практически не оказывает влияние концентрация P_2O_5 при $60^\circ C$ в интервале 73-90 минут (рисунок 2 д).

Наиболее полное извлечение катионов Cd^{2+} из разбавленной фосфорной кислоты (до 25% по P_2O_5) природным цеолитом протекает при низкой температуре (до $30^{\circ}C$) в интервале от 47 до 90 минут, степень их сорбции (K) достигает (99,9-99,7)%. В концентрированной H_3PO_4 (55% и выше по P_2O_5) высокая степень сорбции кадмия (K = 65-80%) достигается в условиях нагрева ($40-60^{\circ}C$) за 5-22 минуты.

Кинетические кривые сорбции катионов Zn^{2+} в зависимости от концентрации P_2O_5 (рисунок 3) носят аналогичный характер сорбционным кривым для Cd (рисунок 2), но при этом являются более прямолинейными.

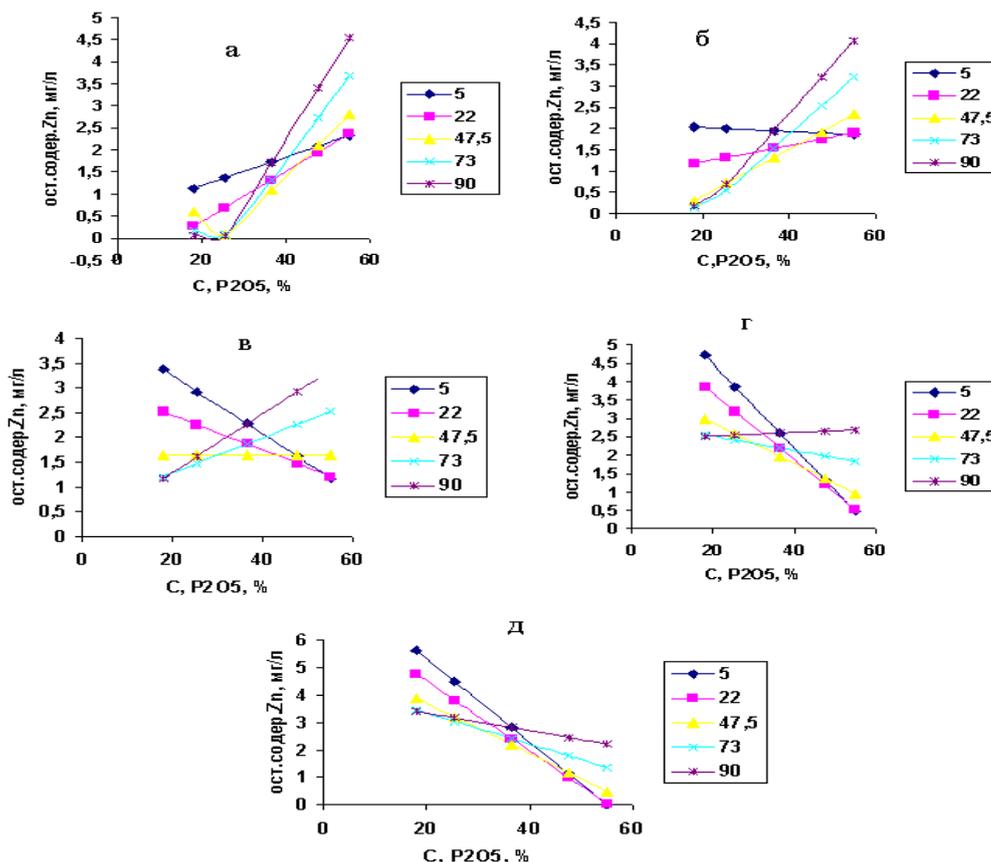


Рисунок 2 – Влияние концентрации H_3PO_4 на остаточное содержание цинка в растворе. Температура, $^{\circ}C$: 18 (а), 25,4 (б), 36,5 (в), 47,6 (г), 55 (д)

Полученные результаты позволяют варьировать условия процесса очистки и выбирать оптимальные условия максимально полной и одновременной сорбции, например двух катионов или всех катионов. Например, степень очистки в 55%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте при $77^{\circ}C$ за 15 минут от Cd равна 73%, Zn - 93%, Pb - 92%. В 36%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте при $40^{\circ}C$ за 40 минут степень очистки от Cd составляет 90,5%, Zn - 79%, Pb- 95%. В 22%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте при $22^{\circ}C$ за 90 минут кислота очищается от Cd на 98,9%, Zn – на 98,0%, Pb – на 94,7%.

Если учесть, что цинк относится к микроэлементам, то в случае получения удобрений из фосфорных кислот желательно его оставить в кислоте. Например, процесс можно проводить при $20^{\circ}C$ в 36,5%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте в течение 90 минут, K_{Zn} составляет 65,6%, K_{Cd} - 83,0% и K_{Pb} - 97,4%. В этих условиях свинец и кадмий достаточно полно сорбируются природным цеолитом, а 34,4% цинка остается в фосфорной кислоте.

Таким образом, на основании проведенных исследований оптимальными условиями очистки от катионов Pb^{2+} 22%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоты являются $38^{\circ}C$ и 90 минут процесса, а концентрированной 55% по P_2O_5 фосфорной кислоты - $38^{\circ}C$ и 22 минуты. Оптимальными условиями очистки от катионов Cd^{2+} 22% по P_2O_5 фосфорной кислоты являются температура $25^{\circ}C$

и 48 минут, 55%-ной по P_2O_5 кислоте - $40^\circ C$ и 48 минут процесса. Оптимальными условиями сорбции катионов Zn^{2+} в 22%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте будет $20^\circ C$ и 22 минут, а в 55%-ной (по P_2O_5) H_3PO_4 - $48^\circ C$ и 15 минут. Исходя из полученных результатов следует, что для достижения максимально полной сорбции катионов Pb (II), Cd (II) и Zn (II) необходимо учитывать концентрацию очищаемого раствора фосфорной кислоты, время и температуру процесса. Следует отметить, что только в 36,5%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоте за 40-45 минут будут максимально полно сорбироваться одновременно все три катиона Pb (II), Cd (II), Zn (II).

Варьируя время, температуру процесса и учитывая концентрацию P_2O_5 в фосфорной кислоте (фосфорно-кислом растворе) можно очищать раствор Pb и Cd на 98-99%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Левин Б.В., Гриневич А.В., Мошкова В.И. и др. Современное состояние и перспективы развития производства очищенной фосфорной кислоты в России // Тр. НИУИФ. – М.: Химия, 2004. – С. 119-129.
 [2] Кочетков С.П., Лембриков В.М., Ильин А.П. и др. Методы активации процессов дегидратации и дефторирования ЭФК // Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50, № 3. – С. 79-83.
 [3] Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1974. – Ч. II. – 1546 с.
 [4] Чернякова Р.М. Физико-химическое исследование природных фосфатов активированных слабой соляной кислотой // Известия МН-АН РК. Сер. хим. – 1998. – № 4. – С. 126-133.
 [5] Джунусбекова Г.Б., Чернякова Р.М., Стамкулов С.У., Серазетдинов Д.З., Кабрахимова А.А., Джусипбеков У.Ж. Исследование процессов растворения твердых фаз низкосортного фосфатного сырья, обработанного соляной кислотой. Сообщение 4. Растворение в экстракционной фосфорной кислоте // Известия МОН РК. Сер. хим. – 2000. – № 4. – С. 123-128.
 [6] Султанбаева Г.Ш., Джунусбекова Г.Б., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. Сорбция железа, алюминия из шламовой фосфорной кислоты активированным цеолитом // Химический журнал Казахстана. – 2007. – № 3. – С. 267-272.

REFERENCES

- [1] Levin B.V., Hrynevych A.V., Moshkova V.I. *Chemistry*, **2004**. 51, 119-129, (in Russ.).
 [2] Kochetkov S.P., Lembrik V.M., Ilyin A.P. *Chemistry and Chemical Engineering. technology*, **2007**. 50, 79-83. (in Russ.).
 [3] Posin M.E. Technology of mineral salts. L: Chemistry, 1974. 1546 (in Russ.).
 [4] Chernyakova R.M. *News MN-AN RK. Ser. chem.*, **1998**. 4, 126-133. (in Russ.).
 [5] Dzhunusbekova G.B., Chernyakova R.M., Stamkulov S.U., Serazetdinov D.Z., Kabrahimova A.A., Dzhusipbekov U.ZH. *Proceedings of the MES. Ser. him*, **2000**. 4, 123-128 (in Russ.).
 [6] Sultanbaeva G.S., Dzhunusbekova G.B., Chernyakova R.M., Dzhusipbekov U.ZH. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2007**. 3, 267-272. (in Russ.).

ЭКВАЛЕНТТІ КАТИОНДАРДЫ Pb , Cd , Zn ФОСФОР ҚЫШҚЫЛДЫ ОРТАДА БІР МЕЗГІЛДЕ ТАБИҒИ ЦЕОЛИТПЕН СОРБЦИЯЛАНУЫН ЗЕРТТЕУ

Р. М. Чернякова, Ө. Ж. Жүсіпбеков, Р. А. Қайынбаева, Н. Н. Қожабекова,
Қ. Е. Ермекова, Г. Ш. Сұлтанбаева, Е. А. Түсіпқалиев

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

Тірек сөздер: қорғасын (II), кадмий (II), цинка (II) катиондарының сорбциясы, табиғи цеолит, фосфор қышқылы, сорбция, десорбция.

Аннотация. Алынған нәтижелердің негізінде мүмкіндігінше сорбциялық Pb (II) кол жеткізу үшін, Cd (II) және Zn (II) концентрациясы процесі кезінде өшіретін фосфор қышқылы ерітіндісі мен температура қарастырылуы тиіс. 40-45 минут P_2O_5 фосфор қышқылы W тек 36,5 % мезгілде сорып, барлық үш катиондары Pb (II), Cd (II), Zn (II) барынша деп анықталды. Фосфор қышқылы (фосфор қышқылы ерітіндісі) бойынша P_2O_5 концентрациясы 98–99 %-дан Pb және Cd ерітіндісімен сұртуге болады. берілген процесінің уақыты мен температурасын түрлі арқылы. Pb (II), Cd (II) и Zn (II) катиондарының максималды толық адсорбциялануына жету үшін процесінің температурасы мен уақытты, фосфор қышқылы тазартқышының концентрациясын ескерген жөн.

Поступила 03.04.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 122 – 127

**PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS
OF SORBENTS BASED ON VEGETABLE RAW MATERIALS**

**D. A. Baiseitov, M. I. Tulepov, Zh. Arapbaeva, Sh. E. Gabdrashova,
G. A. Esen, D. A. Zhumabai, K. K. Kudaibergenov, Z. A. Mansurov**

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

E-mail: tulepov@rambler.ru

Keywords: styrofoam, rice husk, oil capacity, oil adsorption, water adsorption.

Abstract. The results of investigations show that the compositions of granulated styrofoam + sunflower husk carbonated coal combine considerable degree of substitution of synthetic material and at the same time show high oil capacity and return oil products. It was found that the values of oil capacity of carbon-styrofoam fiber sorbents containing rice husk to 35–40 wt.% higher than the oil capacity of pure fibers of styrofoam. Obtained carbon-styrofoam sorbent (21 % rice husk) has a good operational characteristics. Absence of chemical binders and one stage process provide ecological purity of technology production and relatively low cost sorbents.

УДК 544.46:665.75:662.7

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**Д. А. Байсейтов, М. И. Тулепов, Ж. Арапбаева, Ш. Е. Габдрашова,
Г. А. Есен, Д. А. Жумабай, К. К. Кудайбергенов, З. А. Мансуров**

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

Ключевые слова: пенополистирол, рисовая шелуха, нефтеемкость, нефтепоглощение, водопоглощение.

Аннотация. Результаты исследований показывают, что композиции пенополистирол гранулированный + карбонизат подсолнечной шелухи сочетают в себе значительную степень замещения синтетического материала и в то же время показывают и высокие показатели нефтеемкости и возврата нефтепродуктов. Установлено, что значения нефтеемкости углерод-пенополистирольных волокнистых сорбентов с содержанием рисовой шелухи до 35–40 мас.% превышают нефтеемкость чистого волокна пенополистирола. Полученный углеродно-полистирольный сорбент (21 % рисовая шелуха) имеет хорошие эксплуатационные характеристики. Отсутствие химических связующих и одностадийность процесса обеспечивают экологическую чистоту технологии получения и относительно низкую себестоимость сорбентов.

Сорбция представляет собой один из наиболее эффективных методов глубокой очистки от растворенных органических веществ сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной, химической, нефтехимической, текстильной и других отраслей промышленности. Сорбционная очистка может применяться самостоятельно и совместно с биологической, как метод предварительной и глубокой очистки. Преимуществами этого метода являются возможность поглощения веществ из многокомпонентных смесей и высокая степень очистки, особенно слабо концентрированных сточных вод [1].

Материалы растительного происхождения, накапливающиеся в значительном количестве в виде отходов сельскохозяйственного производства, представляют практический интерес в качестве сырья для получения сорбентов, которые могут использоваться для решения многих экологических задач: очистки сточных вод, газовых выбросов, грунта и т.д. [2].

Низкая стоимость, достаточно простая технология приготовления сорбентов стимулируют исследования, направленные на получение новых адсорбционно-активных материалов из растительного сырья. Использование этих материалов для производства сорбентов, позволяет совмещать ликвидацию отходов сельскохозяйственного производства с природоохранной деятельностью [3].

К настоящему времени получение сорбентов из отходов производства риса разрабатывается в основном в рамках проблемы утилизации шелухи. Поскольку цветочные пленки риса (шелуха) и солома содержат большое количество аморфного диоксида кремния, то эти отходы могут служить источником получения разных кремнийсодержащих сорбентов (диатомиты, трепелы, опоки) или пирогенного кремнезема. Из литературы известно [3, 4], что обезжиренные отруби риса могут очищать растворы от ионов хрома, меди, цинка, а шелуха риса – от ионов стронция, кадмия, никеля, свинца, цинка, хрома, кобальта и алюминия [3], также показано [5], что величина сорбции меди и цинка из сточных вод гальванических производств не уступает используемым сорбентам (активированным углям, цеолитам).

Экспериментальная часть

Исследования были выполнены с рисовой шелухой (РШ), полученной молотбой Казахского риса, выращенного в Кызыл-ординской области. Процесс карбонизации образцов проводился в изотермических условиях (рисунок 1).



Рисунок 1 – Установка по термическому пиролизу углеродных материалов в среде пропан бутанового газа

Установка по термическому пиролизу исходных материалов (рисунок1) состоит из системы подачи газов – реометров контролирующих потоки газов. Реактора сделанного из кварца, выдерживающего температуру до 1000⁰С, печи, системы контроля температур – платино рениевой термопары, подающей сигналы на милливольтметр, лодочки с образцами, сборника газов. Отходящие газы анализировались на хроматографе.

Также в качестве объектов исследования использованы определенные виды растительных источников органических отходов и угля: шелуха подсолнечника, пенополистирол и поролон.

Нефтепоглощение (Н) определяют по формуле (1):

$$H = (M_{PШ} - M_0) , \quad (1)$$

где Н – нефтепоглощение сорбента, г нефти/г сорбента; $M_{PШ}$ – масса полипропиленовой ткани с образцом, г; M_0 – масса полипропиленовой ткани без образца, г.

Водопоглощение нефтесорбента – количество воды в граммах, сорбируемой одним граммом нефтесорбента. Для его экспериментального определения 1 г исследуемого нефтесорбента сплошным слоем наносят на поверхности воды. Через 20 минут нефтесорбент собирают с поверхности воды и определяют весовым методом массу воды, собранной одним граммом нефтесорбента (водопоглощение) по формуле:

$$B = (V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}) \cdot \rho_{\text{воды}} = M_{\text{кон}} - M_{\text{нач}}, \quad (2)$$

где B – водопоглощение нефтесорбента, г воды/г нефтесорбента; $V_{\text{нач}}$ – начальный объем пробы воды, мл; $V_{\text{кон}}$ – конечный объем пробы воды, мл; $\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды, $\rho_{\text{воды}} = 1$ г/мл; $M_{\text{нач}}$ – начальная масса пробы воды, г; $M_{\text{кон}}$ – конечная масса пробы воды, г.

Результаты и их обсуждение

Как показывают данные таблицы 1, волокнистые сорбенты (синтетическая вата и поролон модифицированный) характеризуются высокой степенью отжима поглощенной нефти и демонстрируют достаточно высокое водопоглощение, что обусловлено низкой гидрофобностью поверхности. Данный недостаток может быть устранен введением специальных гидрофобизирующих добавок карбонизатов рисовой и подсолнечной шелухи (РШ и ПШ).

Таблица 1 – Физико-механические характеристики синтезированных сорбентов

Материал	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень отжима нефти, %
Карбонизат подсолнечной шелухи	3,5-4	2,5	44
Карбонизат рисовой шелухи	6-7	4-5	55
Карбонизат абрикосовой косточки	8-9	3-4	30
Синтетическая Вата	9-10	2,6	60
Угольный порошок	1-2	0,5	–
Синтезированный технический углерод	4-6	0-1	60
Поролон модифицированный	40	30.7	75
Пенополистирол	10	15	5
Пенополистирол гранулированный + + карбонизат подсолнечной шелухи	25-26	15	50-55
Пенополистирол + + карбонизат рисовой шелухи	10	10	40

Карбонизация поверхности сорбента ПШ сильно влияет и на его водопоглощающую способность. Как показали результаты измерений, с повышением температуры карбонизации водопоглощающая способность сильно уменьшается. Например, если для исходного сорбента ПШ, термоактивированного при 200⁰С, она составляет 34% от его массы, то для карбонизированного образца она не превышает 2,5%. Следовательно, выбирая оптимальные условия карбонизации поверхности сорбента ПШ, можно получить сорбенты с определенным гидрофильно-гидрофобным балансом, что очень важно при их использовании в различных областях.

Результаты экспериментов по нефтепоглощению показали, что при использовании гранулированного материала с закрытой пористой структурой (например, гранулированный пенополистирол) размещение нефти возможно лишь между гранулами в слое сорбента за счет капиллярных сил и олеофильности. При достаточной толщине нефтяной пленки происходит эффективное внедрение нефти в зону порозности, но при контакте слоя с водой начинается также всасывание воды в пространство между гранулами. Жидкость между гранулами удерживается за счет адгезии и капиллярных сил [6, 7].

Результаты приведенные в таблице 1 показывают, что композиции пенополистирол гранулированный + карбонизат подсолнечной шелухи сочетают в себе значительную степень замещения синтетического материала и в то же время показывают и высокие показатели нефтеемкости и возврата нефтепродуктов.

Анализ структурных характеристик и свойств поверхности растительных материалов (РШ, ПШ, АК) позволяет оценить эффективность их использования в процессе очистки водной поверхности от нефтепродуктов. Например, сопоставление таких характеристик для различных видов растительных отходов дает возможность выделить наиболее перспективные материалы.

Данные таблицы 1 показывают, что карбонизаты рисовой шелухи и абрикосовой косточки характеризуются практически одинаковым водопоглощением, но отличаются по показателю нефтепоглощения. Это возможно объяснить различием структуры материалов. Рисовая шелуха имеет ячеистую структуру (рисунок 2).

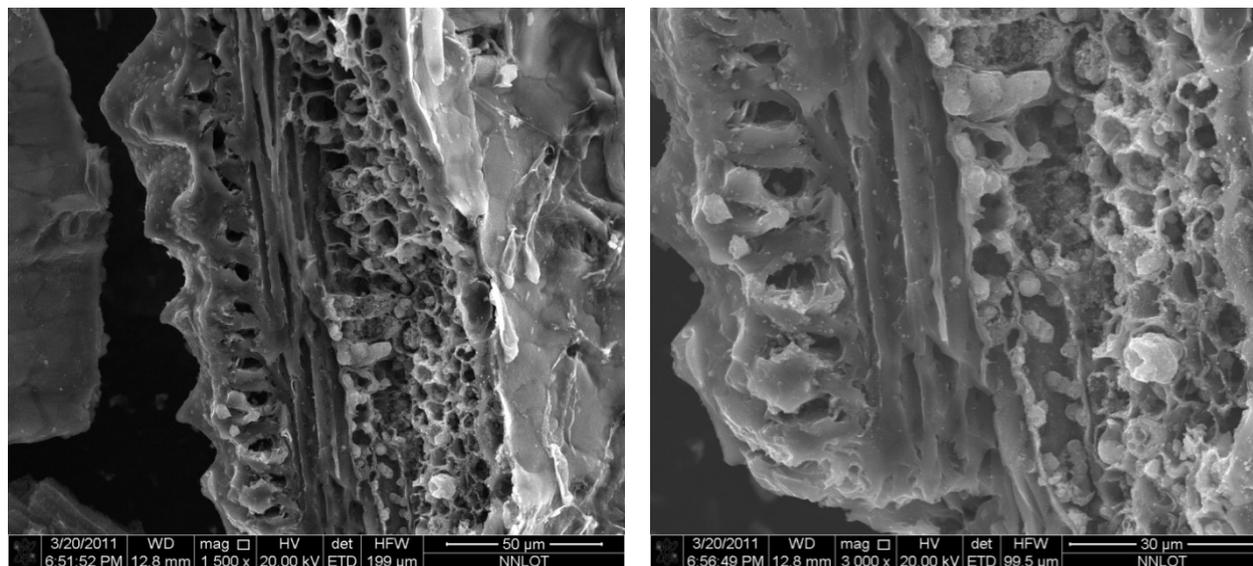


Рисунок 2 – СЭМ снимки рисовой шелухи после термообработки

Однако рисовая шелуха удаляет нефть значительно хуже, чем абрикосовая косточка из-за меньшей пористости и большей плотности. Эти результаты показывают, что поглощение нефти и воды растительными отходами протекает по различным механизмам. Гидрофильность таких материалов приводит к тому, что вода легко сорбируется в структуре материалов, в то время как нефть удерживается на поверхности поглотителя адгезионными силами. Поэтому растительные отходы имеют тенденцию лучше удерживать высоковязкую нефть по сравнению с маловязкой.

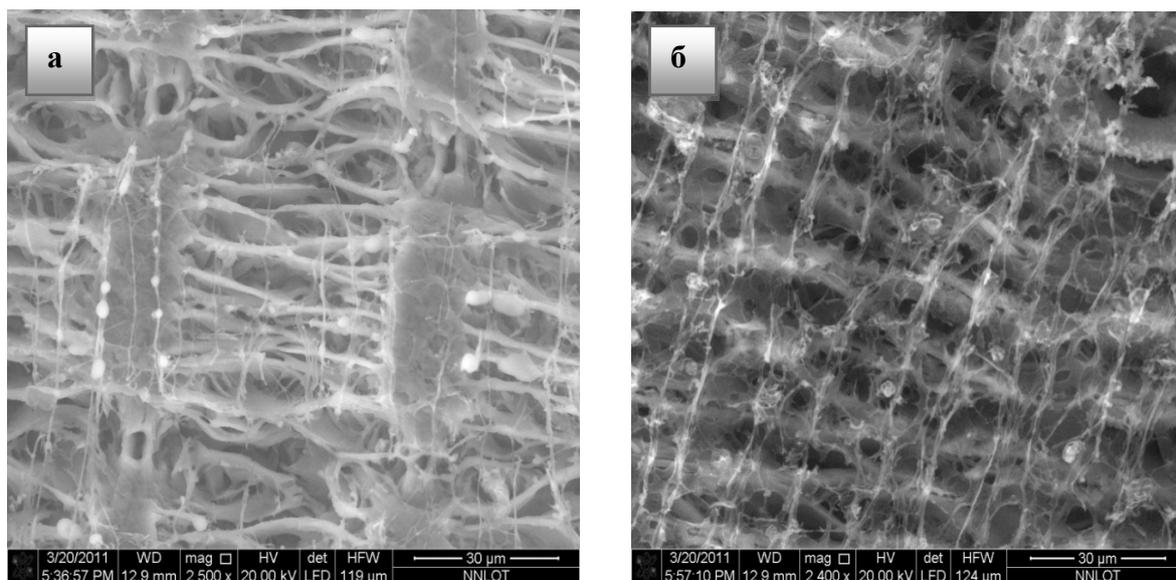


Рисунок 3 – СЭМ снимки углеродно-полистирольного материала с 30% наполнителями рисовой шелухи после термообработки: а – УПКРШ400, б – УПКРШ 700

Нами в данной работе был получен углеродно-пенополистирольный волокнистый материал для сбора нефти и нефтепродуктов, содержащий в качестве наполнителя рисовую шелуху (30 мас.%). Волокна пенополистирола в композите являются армирующей матрицей, в которой достаточно равномерно распределены волокна рисовой шелухи (см. рисунок 3).

Установлено, что значения нефтеемкости углерод-пенополистирольных волокнистых сорбентов с содержанием рисовой шелухи до 35–40 мас.% превышают нефтеемкость чистого волокна пенополистирола.

Максимальное значение нефтеемкости демонстрирует образец, содержащий 21 % наполнителя рисовой шелухи. Показатели нефтеемкости для всех исследованных образцов углерод-полистирольного волокна уменьшаются с понижением температуры (рисунок 4).

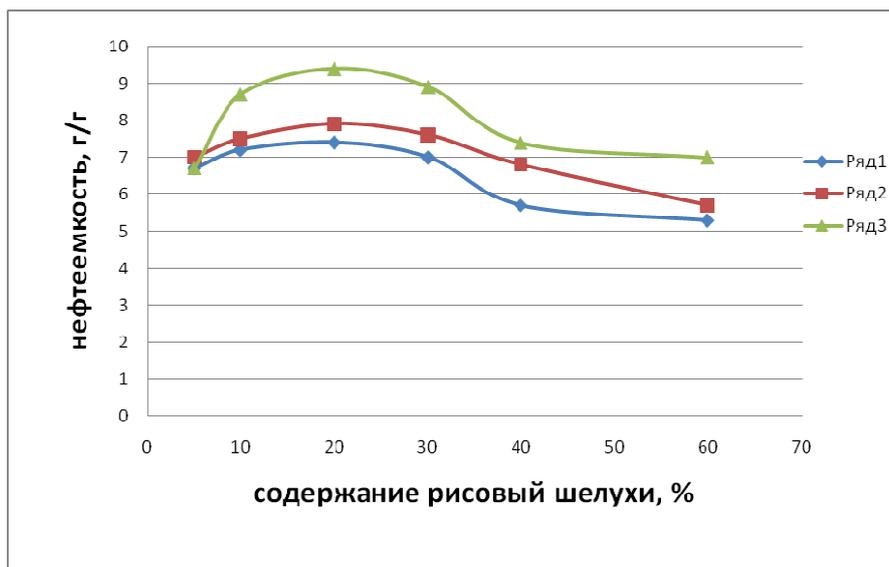


Рисунок 4 – Влияние содержания рисовой шелухи на нефтеемкость УПС при различных температурах: ряд 1 – нефтеемкость УПС при температуре 0 °С, ряд 2 – нефтеемкость УПС при температуре 10 °С, ряд 3 – нефтеемкость УПС при температуре 25 °С

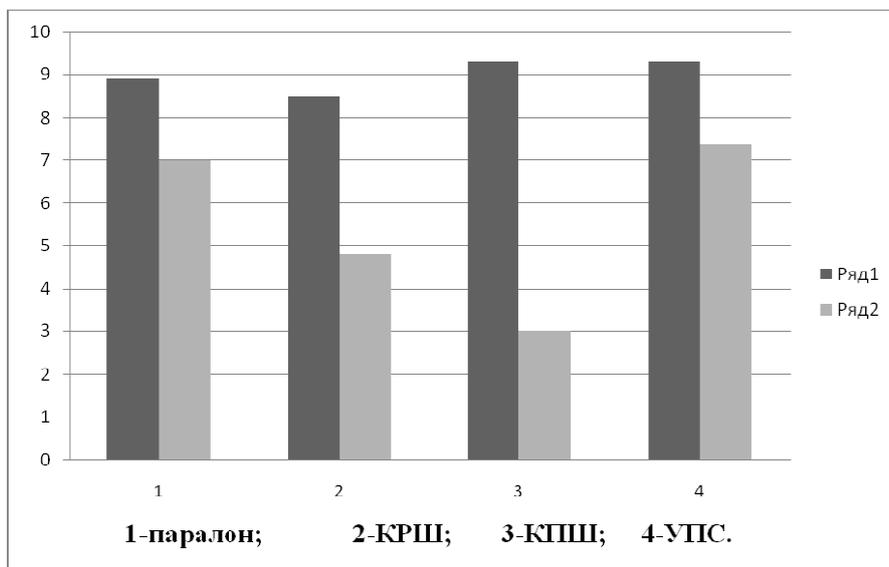


Рисунок 5 – Сравнительные характеристики сорбентов: ряд 1 – собранная нефть при 0 °С, ряд 2 – отжатая нефть при комнатной температуре

Данные рисунка 5 показывают, что по количеству собранной нефти при 0 °С углеродно-полистирольный сорбент (21 % рисовая шелуха) является оптимальным сорбентом имеющая высокую нефтеемкость и высокий процент отжатой нефти по сравнению с поролоном и карбонизатами

рисовой и подсолнечной шелухи. Этот фактор является бесспорным преимуществом в условиях зимнего разлива нефти.

Это можно считать существенной положительной чертой, поскольку нефтеемкость многих известных собирателей при температуре ниже 4 °С уменьшается на порядок [8].

Однако вышеприведенный углеродно-полистирольный сорбент (21 % рисовая шелуха) при температурах ниже 0 °С теряет способности собирать нефть, что связано с высокой вязкостью нефти.

Исследованные сорбенты характеризуются 100 %-й плавучестью на поверхности воды, степень нефтеотдачи при этом не превышает 0,5–1,0 %.

Таким образом, полученный углеродно-полистирольный сорбент (21 % рисовая шелуха) имеет хорошие эксплуатационные характеристики. Отсутствие химических связующих и одностадийность процесса обеспечивают экологическую чистоту технологии получения и относительно низкую себестоимость сорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 268 с.
- [2] Никонов Т.К., Бурковская Л.Ф., Артамонова Н.А., Челохсаева Л.Г. // Гидролиз и лесохимическая промышленность. – 1990. – Т. 7. – С. 18-19.
- [3] Даришева А. Сорбенты нефтепродуктов для поверхностных вод: со стоянием перспективы. [Электронный ресурс] // БИКИ. – 2004. – № 1. – Режим доступа: <http://www.irea.org.ru>.
- [4] Бельков В.М. Методы глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов. – Наука, 1998. – 225 с.
- [5] Феклистов В.Н., Мелиев Б.У., Антипов В.Н. Разработка технологии очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений пенными сорбентами // Трубопроводный транспорт нефти. – 1994. – № 9. – С. 5-7.
- [6] Хлесткин Р.Н., Самойлов Н.А., Шеметов А.В. Ликвидация разливов нефти при помощи синтетических органических сорбентов // Нефтяное хозяйство. – 1999. – № 2. – С. 46-49.
- [7] Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Шеметов А.В., Шаммазов А.А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. – М.: Химия, 2001. – 189 с.
- [8] Бордунов В.В., Коваль Е.О., Соболев И.А. Полимерные волокнистые сорбенты для сбора нефти // Нефтегазовые технологии. – 2000. – № 6. – С. 30-31.

REFERENCES

- [1] Kamenshikov F.A., Bogomolnii E.I. Oil sorbents. M. Izhevsk: Institute of compute science, 2003, 268 p. (in Russ.).
- [2] T.K.Nikonov, L.F.Burkovskaya, N.A.Artamonova, L.G.Chelohsaeva. Hydrolysis and resin industry, 1990, Vol. 7, 18-19 (in Russ.).
- [3] Darisheva A. Oil sorbents for surface waters: state of prospect [Electronic resource]. Biki, 2004, N 1. Access mode: <http://www.irea.org.ru>. (in Russ.).
- [4] Belkov V.M. Methods for deep cleaning of wastewater from oil products, Nauka, 1998, 225 p. (in Russ.).
- [5] Feklistov V.N., Meliev B.U., Antipiev V.N. Development of technology for purifying water surface from oil pollution with foam sorbents. Pipeline transport of oil, 1994, N 9, 5-7 (in Russ.).
- [6] Hlestkin P.N., Samoilov N.A., Shemetov A.V. Oil Spill Response using synthetic organic sorbents. Oil industry, 1999, N 2, 46-49 (in Russ.).
- [7] Samoilov N.A., Hlestkin P.N., Shemetov A.V., Shammazov A.A. Sorption method for remove spill oil and oil products. M.: Chemistry, 2001, 189 p. (in Russ.).
- [8] Bordunov V.V., Koval E.O., Sobolev I.A. Polymeric fibrous sorbents for oil collection. Oil and gas technologies, 2000, N 6, 30-31 (in Russ.).

ӨСІМДІК ШИКІЗАТЫ НЕГІЗІНДЕГІ СОРБЕНТТЕРДІҢ ФИЗИКО-МЕХАНИКАЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Д. А. Байсейтов, М. И. Тулепов, Ж. Арапбаева, Ш. Е. Габдрашова,
Г. А. Есен, Д. А. Жұмабай, К. К. Құдайбергенов, З. А. Мансұров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: пенополистирол, күріш қауызы, мұнайсыйымдылық, мұнай жұту, су жұту.

Аннотация. Зерттеулер нәтижесі түйіршіктелген пенополистирол + күнбағыс қауызының карбонизаты жақсы синтетикалық материал және біртегізде мұнайсыйымдылығы мен мұнай өнімдері қайтуының жоғары көрсеткіштерін көрсететіндігі анықталды. Құрамында 35-40 %-ға дейін күріш қауызы болатын көміртек-пенополистирол талшықты сорбенттерінің мұнайсыйымдылық мәні пенополистиролдың таза талшығының мұнайсымымдылық мәнінен жоғары болатындығын көрсетті. Алынған көміртекті – полистиролды сорбент (21 % күріш қауызы) жақсы эксплуатациялық сипаттамаларға ие. Химиялық байланыстырғыштардың болмауы және процестің бірсақтылығы экологиялық таза технологиялық өнімді және салыстырмалы түрде сорбенттердің төмен бағасын қамтамасыз етеді.

Поступила 03.04.2015г.

МАЗМҰНЫ

Пірәлиев Қ.Ж., Ысқақова Т.Қ., Малмакова А.Е. 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан туындыларының биологиялық қасиеттері.....	5
Абдухалықов Д.Б., Тунгатарова С.А., Жексенбаева З.Т., Байжұманова Т.С., Қасымхан К., Жұмабек М., Шайзада Е. Метанның С ₂ көмірсутектеріне тотығу конверсиясы.....	18
Хужамурадова Г.А., Абдулкаримова Р.Г. TiV ₂ наноұнтақтарын жану режимінде синтездеу.....	23
Смағұлова Г.Т., Приходько Н.Г., Захидов А.А., Мансұров З.А. Fe ₂ O ₃ шыны талшықты маталар негізінде катализаторларда көміртек нанотүтікшелерді терموкаталитикалы синтездеу.....	29
Сабаев Ж.Ж., Садыков Б.С., Баққара А.Е., Мофа Н.Н. Кварц-кальцит жүйесінің технологиялық жануына бастапқы шихтаны ультрадыбыспен өңдеудің әсері.....	35
Тулешова Э.Ж., Баешов Ә.Б., Баешова А.Қ., Сарбаева Г.Т., Абдувалиева У.А. Күмістің еру кинетикасы мен Механизмі.....	42
Суербаев Х.А., Жақсылықова Г.Ж., Аппазов Н.О., Қален А.М., Қайырғалиев М.К. Олефиндерді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында металлкомплекті катализаторлардың промоторы ретінде протонды қышқылдарды қолданудың эффективтілігі.....	47
Куксина И.А., Сасыкова Л.Р., Кубекова Ш.Н. Ароматты нитрофенолдарды жоғары қысымда сутектеу. I хабарлама.....	54
Куксина И.А., Сасыкова Л.Р., Кубекова Ш.Н. Ароматты нитрофенолдарды жоғары қысымда сутектеу. II хабарлама.....	58
Байсейітов Д.А., Тулепов М.И., Арапбаева Ж., Габдрашова Ш.Е., Есен Г.А., Құдайбергенов К.К., Мансұров З.А. Өсімдік текті мұнайсорбенттерінің сорбциялық қабілеттілігі.....	62
Фазылов С.Д., Әбдіхалықов М.А., Юценко Н.С., Кожевина М.Н. Композициялы органоминералды және фосфорлы тыңайтқыштардың біржылдық жем-шөптің өнімділігіне әсері.....	69
Қасенов Б.Қ., Қуанышбеков Е.Е., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Сейсенова А.А. LnMg ₂ CuMnO ₆ (Ln – La, Nd) наноөлшемді купрат-манганиттердің диэлектрлік өтімділіктері мен электрқарсылықтары.....	74
Қасенов Б.Қ., Тұртубаева М.О., Қасенова Ш.Б., Сейсенова А.А., Сағынтаева Ж.И., Қуанышбеков Е.Е. LaM ^{II} ₂ ZnMnO ₆ (M ^{II} – Mg, Ca) цинкат-манганиттерінің синтезі және оларды рентгенографиялық тұрғыдан зерттеу.....	79
Алипбаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Көркембай Ж., Фоменко С.М., Зарко В.Е., Мансұров З.А. Нитрид титан негіздегі композиттерді жоғары қысымдағы азот газы қатысында ӨЖС әдісімен алу.....	82
Нәжіпқызы М., Лесбаев Б.Т., Мансұров З.А., Төрешова Г.О., Әлімбаев Д.А. Гидрофобты күйенің түзілу шарттары.....	86
Жармагамбетова А.К., Қуцевол Н.В., Әуезханова А.С., Талғатов Э.Т. Гидрлеудің бекітілген полимермен тұрақтандырылған палладий катализаторлары.....	95
Жұбан Ә.Т., Елемесова М.М., Ақылбекова Т.Н., Абилев М.Б., Алимжанова М.Б. Топырақтағы мұнай көмірсутектерінің жалпы мөлшерін қатты фазалы микроэкстракция және стандартты әдістермен анықтау нәтижелерін салыстыру.....	100
Құсайынова М.Ж., Хамди Темел, Чернякова Р.М., Жүсіпбеков Ә.Ж. Қорғасын нитратының фосфор қышқылындағы сорбциялану үдерісін зерттеу.....	109
Жүсіпбеков Ә.Ж., Хамди Темаль, Чернякова Р.М., Құсайынова М.Ж., Қайынбаева Р.А., Қожабекова Н.Н., Ермекова Қ.Е. Еківалентті катиондарды қышқылды ортада табиғи цеолитпен сорбциялануын зерттеу.....	112
Чернякова Р.М., Жүсіпбеков Ә.Ж., Қайынбаева Р.А., Қожабекова Н.Н., Ермекова Қ.Е., Сұлтанбаева Г.Ш., Түсіпқалиев Е.А. Еківалентті катиондарды Pb, Cd, Znфосфор қышқылды ортада бір мезгілде табиғи цеолитпен сорбциялануын зерттеу.....	117
Байсейітов Д.А., Тулепов М.И., Арапбаева Ж., Габдрашова Ш.Е., Есен Г.А., Жумабай Д.А., Құдайбергенов К.К., Мансұров З.А. Өсімдік шикізаты негізіндегі сорбенттердің физико-механикалық сипаттамалары.....	122

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Малмакова А.Е.</i> Биологические свойства производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана.....	5
<i>Абдухалыков Д.Б., Тунгатарова С.А., Жексенбаева З.Т., Байжуманова Т.С., Касымхан К., Жумабек М., Шайзада Е.</i> Окислительная конверсия метана в C_2 углеводороды.....	18
<i>Хужамурадова Г.А., Абдулкаримова Р.Г.</i> Синтез нанопорошков TiB_2 в режиме горения.....	23
<i>Смагулова Г.Т., Приходько Н.Г., Захидов А.А., Мансуров З.А.</i> Термокаталитический синтез углеродных нанотрубок на Fe_2O_3 -стеклотканых катализаторах.....	29
<i>Сабаев Ж.Ж., Садыков Б.С., Баққара А.Е., Мофа Н.Н.</i> Влияние ультразвуковой обработки шихты на развитие технологического горения системы кварц-кальцит.....	35
<i>Тулешова Э.Ж., Баешов А.Б., Баешова А.К., Сарбаева Г.Т., Абдувалиева У.А.</i> Кинетика и механизм растворения серебра.....	42
<i>Суэрбаев Х.А., Жаксылыкова Г.Ж., Аппазов Н.О., Кален А.М., Кайырғалиев М.К.</i> Эффективность применения протонных кислот в качестве промоторов металлокомплексных катализаторов реакции гидроэтоксикарбонилирования олефинов.....	47
<i>Куксина И.А., Сасыкова Л.Р., Кубекова Ш.Н.</i> Гидрирование ароматических нитрофенолов при повышенном давлении. Сообщение I.....	54
<i>Куксина И.А., Сасыкова Л.Р., Кубекова Ш.Н.</i> Гидрирование ароматических нитрофенолов при повышенном давлении. Сообщение II.....	58
<i>Байсейтов Д.А., Тулепов М.И., Арапбаева Ж., Габдрашова Ш.Е., Есен Г.А., Кудайбергенов К.К., Мансуров З.А.</i> Сорбционная способность нефтесорбентов растительного происхождения.....	62
<i>Фазылов С.Д., Абдыкалыков М.А., Юценко Н.С., Кожевина М.Н.</i> Влияние композиционных органоминеральных и фосфорных удобрений на урожайность однолетних кормовых культур.....	69
<i>Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А.</i> Диэлектрическая проницаемость и электросопротивление наноразмерных купрато-манганитов $LnMg_2CuMnO_6$ ($Ln - La, Nd$).....	74
<i>Касенов Б.К., Туртубаева М.О., Касенова Ш.Б., Сейсенова А.А., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е.</i> Синтез и рентгенографическое исследование цинкато-манганитов $LaM^{II}_2ZnMnO_6$ ($M^{II} - Mg, Ca$).....	79
<i>Алипбаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Көркембай Ж., Фоменко С.М., Зарко В.Е., Мансуров З.А.</i> Композиты на основе нитрида титана, полученного методом СВС в условиях высокого давления азота.....	82
<i>Нажиткызы М., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А., Турешова Г.О., Алимбай Д.А.</i> Условия получения гидрофобной сажи.....	86
<i>Жармагамбетова А.К., Куцевол Н.В., Ауезханова А.С., Талгатов Э.Т.</i> Нанесенные полимер-стабилизированные палладиевые катализаторы гидрирования.....	95
<i>Жұбан А.Т., Акылбекова Т.Н., Елемесова М.М., Абилев М.Б., Алимжанова М.Б.</i> Сравнение твердофазной микроэкстракции и стандартных методов определения суммарного содержания углеводородов нефти в почве.....	100
<i>Кусаинова М.Ж., Хамди Темел, Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж.</i> Исследование сорбционного процесса очистки фосфорной кислоты от нитрата свинца.....	109
<i>Джусипбеков У.Ж., Хамди Темаль, Чернякова Р.М., Кусаинова М.Ж., Кайынбаева Р.А., Кожабекова Н.Н., Ермекова К.Е.</i> Изучение процесса сорбции двухвалентных катионов с природным цеолитом из кислой среды.....	112
<i>Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж., Кайынбаева Р.А., Кожабекова Н.Н., Ермекова К.Е., Султанбаева Г.Ш., Тусупкалиев Е.А.</i> Исследование процесса одновременной сорбции двухвалентных катионов Pb, Cd, Zn природным цеолитом из фосфорно-кислой среды.....	117
<i>Байсейтов Д.А., Тулепов М.И., Арапбаева Ж., Габдрашова Ш.Е., Есен Г.А., Жумабай Д.А., Кудайбергенов К.К., Мансуров З.А.</i> Физико-механические характеристики сорбентов на основе растительного сырья.....	122

CONTENTS

<i>Praliev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.Ye.</i> Biological properties of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives.....	5
<i>Abdulkhalykov D.B., Tungatarova S.A., Zheksenbaeva Z.T., Baizhumanova T.S., Kassymkhan K., Zhumabek M., Shaizada E.</i> Oxidative conversion of methane into C ₂ hydrocarbons.....	18
<i>Khuzhamuradova G.A., Abdulkarimova R.G.</i> Synthesis of nanopowders of TiB ₂ in combustion mode.....	23
<i>Smagulov G.T., Prikhodko N.G., Zakhidov A.A., Mansurov Z.A.</i> Thermocatalytic synthesis of carbon nanotubes of Fe ₂ O ₃ -glass fiber fabrics catalysts.....	29
<i>Sabaev Zh.Zh., Sadykov S.S., Bakkara A.Ye., Mofa N.N.</i> Influence of ultrasonic treatment of charge on the development of technological combustion system of quartz-calcium.....	35
<i>Tuleshova E.Zh., Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Sarbayeva G.T., Abduvaliyeva U.A.</i> Kinetics and mechanism of dissolution of silver.....	42
<i>Suerbaev Kh.A., Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O., Kalen A.M., Kayrgaliev M.K.</i> Effectiveness of the using of protonic acids as promoters of metal complex catalysts of olefins hydroethoxycarbonylation reaction.....	47
<i>Kuksina I.A., Sassykova L.R., Kubekova Sh.</i> Hydrogenation of aromatic nitrophenols at the raised pressure. The message I.....	54
<i>Kuksina I.A., Sassykova L.R., Kubekova Sh.</i> Hydrogenation of aromatic nitrophenols at the raised pressure. The message II.....	58
<i>Baiseitov D.A., Tulepov M.I., Arapbaeva Zh., Gabdrashova Sh.E., Esen G.A., K. K. Kudaibergenov, Mansurov Z.A.</i> Sorption ability of oil sorbents of vegetable origin.....	62
<i>Fazylov S.D., Abdykalikov M.A., Yuschenko N.S., Kozhevina M.N.</i> The influence of compositional organic-mineral and phosphoric fertilizers on the yield of fodder crops.....	69
<i>Kassenov B.K., Kuanyshbekov E.E., Kassenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Seysenova A.A.</i> Permittivity and electrical resistivity of nanosized cuprate-manganites LnMg ₂ CuMnO ₆ (Ln - La, Nd).....	74
<i>Kasseno vB.K., Turtubaeva M.O., Kassenova Sh.B., Seysenova A.A., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E.</i> Synthesis and X-ray studies zincates-manganites of LaM ^{II} ₂ ZnMnO ₆ (MII - Mg, Ca).....	79
<i>Alipbaev A.N., Abdulkarimova R.G., Korkembay Zh., Fomenko S.M., Zarko V.E., Mansurov Z.A.</i> Composites based on titanium nitride prepared by SHS in condition of high pressure nitrogen.....	82
<i>Lesbaev B.T., Nazhipkyzy M., Mansurov Z.A., Tureshova G.O., Alimbay D.A.</i> Condition for the formation of hydrophobic soot.....	86
<i>Zharmagambetova A., Kutsevol N., Auyezkhanova A., Talgatov E.</i> Supported polymer-stabilized palladium catalysts for hydrogenation.....	95
<i>Zhuban A.T., Yelemessova M.M., Akyzbekova T.N., Abilev M.B., Alimzhanova M.B.</i> Comparison of solid-phase microextraction with standard methods of determining the total content of petroleum hydrocarbons in soil.....	100
<i>Kussainova M.Zh., Hamdi Temel, Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Z.</i> Research of sorption purification process of phosphoric acid from the lead nitrate.....	109
<i>Jussipbekov U.Z., Hamdi Temel, Chernyakova R.M., Kussainova M.Zh., Kaiynbayeva R.A., Kozhabekova N.N., Yermekova K.Y.</i> Study of sorption of divalent cations with natural zeolite from acidic medium.....	112
<i>Chernyakova R.M., Dzhusipbekov U.Zh., Kainbaeva R.A., Kozhabekova N.N., Yermekova K.E., Sultanbaeva G.Sh., Tusupkaliev E.A.</i> Study of simultaneous sorption of divalent cations Pb, Cd, Zn with natural zeolite from phosphoric-acidic medium.....	117
<i>Baiseitov D.A., Tulepov M.I., Arapbaeva Zh., Gabdrashova Sh.E., Esen G.A., Zhumabai D.A., Kudaibergenov K.K., Mansurov Z.A.</i> Physical and mechanical characteristics of sorbents based on vegetable raw materials.....	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.nauka-nanrk.kz)
chemistry-technology.kz

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 07.03.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
8,25 п.л. Тираж 300. Заказ 2.