

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 (416)

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2016 ж.
МАРТ – АПРЕЛЬ 2016 г.
MARCH – APRIL 2016**

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

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

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

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

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

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян 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. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

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

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

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

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

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

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

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

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

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

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

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

Editorial staff:

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

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

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

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

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

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

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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 5 – 10

**DISSOLUTION OF ALUMINUM ELECTRODE POLARIZED
BY ANODIC IMPULSE CURRENT INSULFURIC ACID****A. E. Konurbaev, A. B. Baeshov, G. N. Ibragimova, A. S. Myryshova**

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

E-mail: Abibulla.kon@mail.ru, bayeshov@mail.ru

Key words: electrolysis, anode pulse current, non-stationary current, polarization, aluminum, electrode, concentration, coagulation, reagent.

Abstract. The purpose of work is the development of a way of receiving salts of aluminum by polarization of electrodes anode pulse current of industrial frequency. The method of electrolysis was investigated the process of dissolution of couple of electrodes of aluminum under the influence of pulse anode current with a frequency of 50 Hz in water solution of sulfuric acid. Electrolysis was carried out in the electrolyze with undivided spaces. It was shown that in the range of density of current 50-500 and/sq.m the exit on current of dissolution of aluminum raises to 155,4%. At increase of concentration of sulfuric acid to 2 mol/l the exit on current of dissolution of aluminum raises to 107,8%. Electrolysis duration negatively influences on an exit through aluminum dissolution (it is observed decreases). The experiments was made in the range of temperatures 20-70o showed that with its increase dissolution of aluminum decreases, that is the highest exit on aluminum sulfate current making 107,3% is observed at values of temperatures 25 -40°C. Possibility of synthesis of salts of aluminum at polarization is shown by pulse anode current of the specified metal in sulfuric acid. Composition of the received salt it is identified IR-spectroscopic and by element analyses.

УДК 541.13

**АНОДТЫ ИМПУЛЬСТІ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН
АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ
ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЕРУІ****Ә. Е. Қоңырбаев, А. Б. Баешов, Г. Н. Ибрагимова, А. С. Мырышова**

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

Түйін сөздер: электролиз, импульсті анодты ток, стационарлы емес ток, поляризация, алюминий, электрод, концентрация, коагуляция, реагент.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты өндірістік жиіліктегі импульсті анодты токпен электродтарды поляризациялау арқылы алюминийдің тұздарын алу әдісін жасау болып табылады. «Алюминийден» құрылған электродтар жұбының жиілігі 50 Гц-ке тең импульсті анодты токтың әсерімен жүретін электролиз кезінде күкірт қышқылының сулы ерітінділерінде еру процесі зерттелген. Электролиз электродтық кеңістіктері бөлінбеген ыдыста жүргізілді. 50–500 А/м² аралығындағы интервалда өзгертіліп отырған ток тығыздығының шамасына қарай алюминийдің еруінің ток бойынша шығымы 155,4%-ға дейін артатыны көрсетілген. Күкірт қышқылының концентрациясы 2 моль/л-ге дейін жоғарылаған кезде алюминийдің еруінің ток бойынша шығымы 107,8%-ға дейін артады. Электролиз жүргізудің ұзақтығы алюминийдің еруінің ток бойынша шығымына кері әсерін тигізеді (төмендеу байқалады). 20 -70⁰С аралығындағы интервалда жүргізілген эксперименттер көрсеткендей, температура жоғарылан сайын алюминийдің еруі төмендейді, яғни алюминий сульфатының ең жоғары ток бойынша шығымы температураның 25⁰-40⁰ аралығында байқалады, оның мәні

107,3%. Алюминийдің күкірт қышқылында импульсті анодты токпен поляризациялау кезінде аталмыш металдың тұзын синтездеуге болатыны көрсетілді. Тұздың құрамы ИҚ-спектроскопиялық талдау және элементті анализбен идентификацияланды.

Құрамында темір, қорғасын, алюминий және никель болатын екіншілік өнімдерден осы металдардың маңызды қосылыстарын алудың және электрохимиялық әдіспен қайта өндеудің болашағы бар арзан технологиясын жетілдіру, қазіргі кездегі өзекті және практикалық маңызы бар мәселе. Металл қалдықтарының көптеген мөлшері машина жасау және металл өңдеу өндіріс орындарында түзіледі. Оның үстіне, аталған металдар мен олардың қосылыстары әртүрлі техника салаларында, көптеген өндіріс орындарында кеңінен қолданылатындықтан, сулы ерітінділерде осы металдардың қатысуымен жүретін электродтық реакцияларды зерттеудің маңызы ерекше.

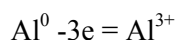
Электролизді стационарлы емес режимде жүргізу – тиімді, қарапайым және оңай, яғни оларға – симметриялы, реверсивті, импульсті, ассиметриялы және де басқа олардың түрлеріндегі айнымалы тоқтар жатады [1-8].

Импульстің берілу уақыты қысқа, ал импульстер арасындағы үзіліс уақыты ұзақтау болатын периодты тоқты- импульсті тоқ деп аталатындығы баршаға мәлім. Импульстік тоқтармен жүзеге асатын металдардың электрлік тұндырылуына негізделген процестер [9-12] еңбекте қарастырылған.

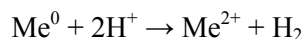
Стационарлы емес тоқтардың бейорганикалық заттарды синтездеудегі мүмкіндіктері [13-19] жұмыстарда көрсетілген.

Ғылыми зерттеу жұмысымызда алюминий электродтарын жиілігі 50 Гц импульсті анодты токпен поляризациялау кезіндегі, күкірт қышқылы ерітіндісіндегі еру заңдылықтары зерттелді. Электролиз электрод кеңістіктері бөлінбеген шағын электролиздерде жүргізілді. Алюминий электродтарының өлшемдері бірдей – 25x40 мм.

Алюминий электродының еруінің тоқ бойынша шығымы (ТШ) үш электронды реакция бойынша есептелінді:

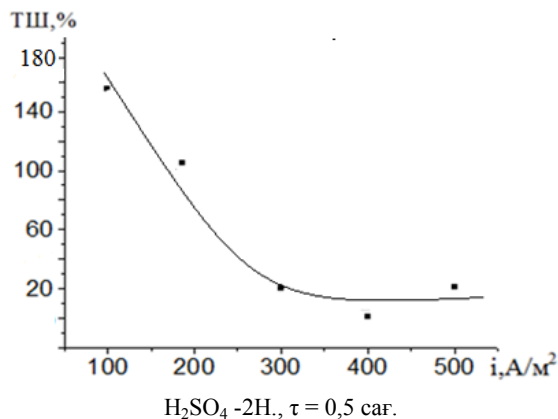


Алюминий теріс потенциалға ие металл болғандықтан, термодинамика тұрғысынан ол сутегі иондарымен әрекеттесе алады, мысалы:



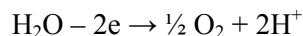
Ерітіндіге өткен металл иондары қышқыл қалдықтарымен әрекеттесіп, тиісті өнім – алюминий сульфатын түзеді.

Металл иондарының тоқ бойынша шығымы электролизге дейінгі және электролизден кейінгі электрод салмағының айырымы бойынша есептелінді. Алдымен, алюминий электродтарының электрохимиялық қасиетіне күкірт қышқылы ерітіндісінде анодты импульсті токпен поляризациялау кезінде, оның еруінің тоқ бойынша шығымына электродтағы тоқ тығыздығының әсері 50-500 А/м² аралығында, 2Н Н₂SO₄ ерітіндісінде зерттелінді (1-сурет).

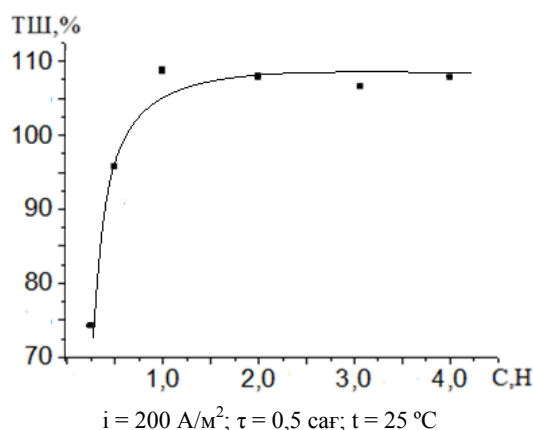


1-сурет – Анодты импульсті токпен поляризацияланған алюминий электродының күкірт қышқылы ерітіндісінде еруінің тоқ бойынша шығымына тоқ тығыздығының әсері

Алюминий электродының еруінің ең жоғарғы тоқбойынша шығымы төменгі тоқ тығыздықтарында ($i=100 \text{ A/m}^2$) байқалады және 155,4 %-ды құрайды. Ары-қарай тоқ тығыздығының артуы, алюминий сульфатының түзілуінің тоқ бойынша шығымын төмендетеді, бұны қосымша анодтық реакциялардың үлесінің көбеюімен, яғни оттегі газының түзілуімен түсіндіруге болады. Электродтағы тоқ тығыздығы 130 A/m^2 -тан бастап, алюминийдің толық пассивациялануы байқалады. Алюминий оксиді (Al_2O_3) бетінде тек оттегі газының бөлінуі іске асады:



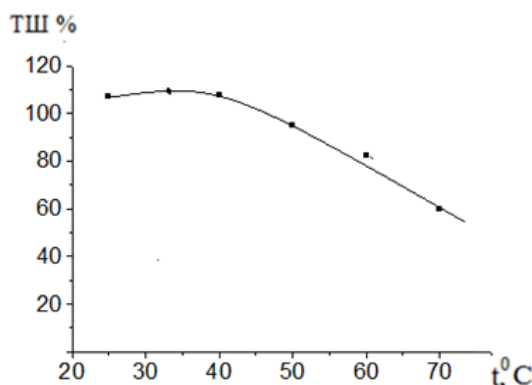
Импульсті анодты тоқпен поляризацияланған алюминий электродының электрохимиялық еру ерекшелігі күкірт қышқылының концентрациясы $0,25\text{--}4,0 \text{ N}$. аралығында зерттелді (2-сурет).



2-сурет – Анодты импульсті тоқпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің тоқ бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері

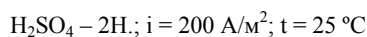
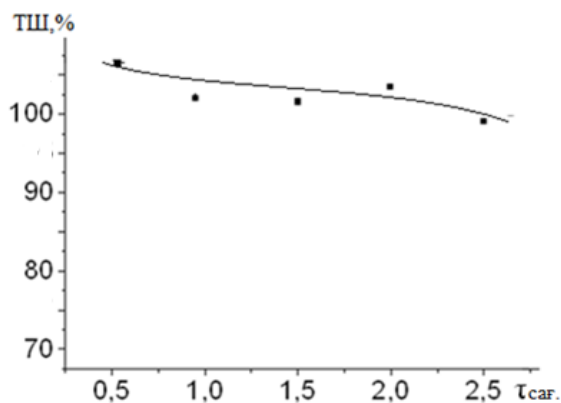
Күкірт қышқылы концентрациясының артуымен, алюминийдің еруінің тоқбойынша шығымының 107,8% дейін жоғарылауын, металдық оксид қабаттың импульсті тоқ әсерінен еру жылдамдығының артуымен және химиялық еру реакциялардың жүруімен түсіндіруге болады. Демек, алюминий электродыанодты поляризацияда болғанымен, оның теріс металл ретінде сутегі иондарымен әрекеттесу реакциясы әр уақытта орын алады.

Алюминий электродының алюминий сульфатын түзе тотықсыздануына электролит температурасының әсері 3-суретте көрсетілген. Температураның жоғарылауы, алюминий сульфатының түзілуінің тоқ бойынша шығымының төмендейтіндігін көрсетеді. Алюминий сульфатының ең жоғарғы тоқ бойынша шығымы температураның $25\text{--}40^\circ\text{C}$ -да аралығында байқалады, оның мәні 107,3%-дан асады. Бұдан жоғарғы температураларда оттегінің бөліну аса кернеулігінің төмендеуіне байланысты, алюминий сульфатының түзілуінің тоқ бойынша шығымы да азаяды.



3-сурет – Анодты импульсті тоқпен поляризациялау кезіндегі алюминий электродының еруінің тоқ бойынша шығымға ерітінді температурасының әсері

Зерттеу нәтижесі көрсеткендей, электролиз ұзақтығын 0,5-2,5 сағатқа дейін өскен кезде, алюминий электродының алюминий (III) ионын түзе еруінің тоқ бойынша шығымы 106,4%-дан 100%-ға дейін сәйкесінше төмендейтіні анықталды (4-сурет). Бұл құбылысты электрод бетінде алюминий оксиді пленкасының түзіле бастауымен түсіндіруге болады.



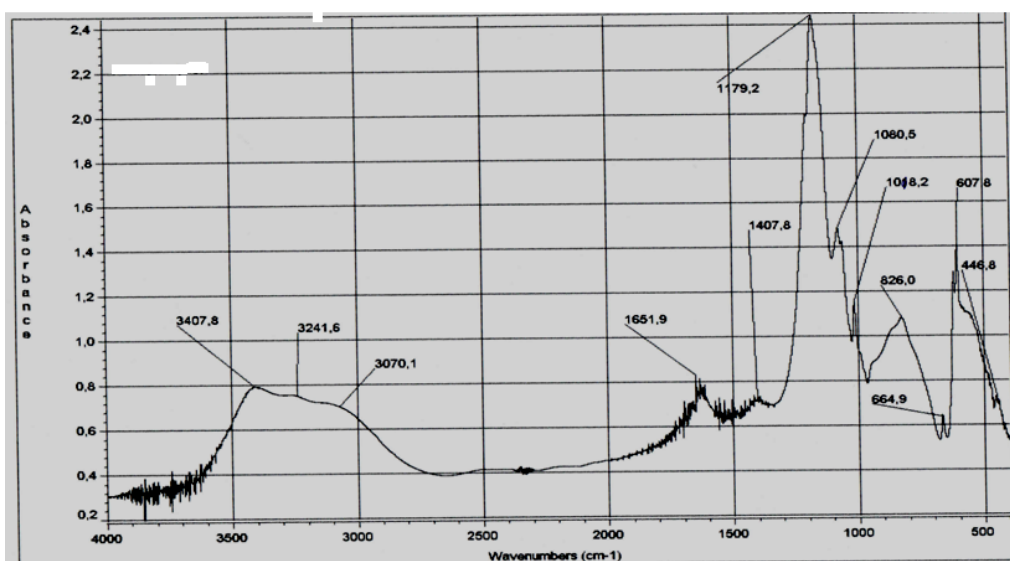
4-сурет – Анодты импульсті тоқпен поляризацияланған алюминий электродының күкірт қышқылы ерітіндісінде еруінің тоқ бойынша шығымға электролиз ұзақтығының әсері

Біздің бұрынғы жүргізген зерттеулеріміз күкірт қышқылы ерітіндісінде алюминийді өндірістік айналымы тоқпен поляризациялағанда, оның сульфатының қосылыстары түзілетіндігін көрсеткен болатын [20].

Жиілігі 50 Гц анодты импульсті тоқпен поляризацияланған алюминий электродын күкірт қышқылы ерітіндісінде еріткеннен кейін, электролитті буландыру, сүзу және кептіру нәтижесінде алынған тұз тұнбасына ИҚ-спектроскопиялық талдау және элементті анализ жүргізілді (кесте, 5-сурет).

Тұз тұнбасының элементті анализ нәтижелері

Спектр	O	Al	Si	S	Барлығы
Спектр 1	67,34	11,90	0,07	20,39	100,00
Спектр 2	65,88	13,44	0,08	20,61	100,00
Спектр 3	65,65	13,49	0,16	20,70	100,00
Среднее	66,39	12,95	0,10	20,56	100,00



5-сурет – Электролиз нәтижесінде алынған қосылыстың ИҚ спектроскопиясы

Кестеде көрсетілген химиялық элементтік анализ нәтижелері, электролит нәтижесінде алюминий сульфаты қосылысының түзілетіндігін көрсетеді. Теориялық есептеулерге сүйену арқылы алынған тұз формуласы алюминий сульфатының төрт молекулалы кристаллогидратына сәйкес келетіндігі анықталды ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

ИҚ талдау нәтижелерінен көріп отырғанымыздай ν -3407 cm^{-1} , ν -3241 cm^{-1} , ν -3070 cm^{-1} сәйкес мәндер ОН тобының валентті тербелісін, ν -3407 cm^{-1} сәйкес мәні гидроксид тобының сутектік қосылысымен байланысын, δ -1651 cm^{-1} - ОН тобының деформациялық тербелісіне сәйкес мәнін, ν -3241 cm^{-1} және 3070 cm^{-1} сәйкес мәндері гидроксид тобының хелатты қосылысымен байланысын, ν -1179, 1060, 1018 cm^{-1} , ν -826 cm^{-1} сәйкес мәндері $\text{Al-O}+[\text{SO}_4]^{2-}$ валентті тербелісіне сәйкес келетіндігін көрсетті.

Жүргізілген зерттеу жұмыстарын қорытындылай келе, күкірт қышқылы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц анодты импульсті токпен поляризацияланған алюминийдің сульфаттарын түзе ерітіндігі анықталды. Ал алюминий сульфаты су тазалау технологиясында коагулянттар ретінде кеңінен қолдануға болады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 250 с.
- [2] Стремиллова Н.Н. Новый высокоэффективный коагулянт на основе соединений титана для очистки природных и сточных вод // Тезисы докладов на III Международном конгрессе «Экватек-98». – 1998. – С. 311.
- [3] Астрелин И.М., Запольский В.А., Лысенко С.В. Исследование процесса получения смешанного коагулянта из отходов производства // Ж. прикл. химии. – 1999. – С. 2611–2613.
- [4] Пааль Л.Л., Кару Я.Я., Мендер Х.А., Репин Б.Н. Справочник по очистке природных и сточных вод. – М.: Высш. шк., 1994. – 358 с.
- [5] Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. – 2011. – С. 3-23.
- [6] Баешов А.Б., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ. – Германия: Lambert, Academic Publishing, 2012 – 72 с.
- [7] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Современная электрохимия. – М.: Наука, 1965. – С. 110
- [8] Гетманцев С.В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2008. – 372 с.
- [9] Драгинский В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод. – М.: ГУП ВИМИ, 2005. – 576 с.
- [10] Кульский Л.А. Указания по применению смешанного алюможелезного коагулянта для обесцвечивания и осветления воды. – Изд-во Акад. Архитектуры УССР, 1985. – 106 с.
- [11] Потанина В.А. Эффективность применения алюможелезного коагулянта для очистки сточных вод. – М., 2005. – 369 с.
- [12] Баешов А.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в Центральном Казахстане». – Караганда, 2013. – С. 176-180
- [13] Сороченко В.Ф. Комплексная химическая обработка воды с использованием алюмосодержащих отходов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – 166 с.
- [14] Бабенков Е.Д. Воду очищают коагулянты. – М.: Знание, 1983. – 464 с.
- [15] Mishra D. Effect of anions during hydrothermal preparation of boehmites / D. Mishra, S. Anand, R.K. Panda, R.P. Das // Materials Letters. – 2002. – 53. – P. 133-137.
- [16] Шутько А.П. Очистка воды основными хлоридами алюминия АЛ I. – Киев: Техника, 1984. – 236 с.
- [17] United States patent № 3929666 Process for preparing basic aluminium salt solution / Y. Aiba, T. Furumori, S. Shinpo, K. Funabiki. Publish 30.12.2008. C02B 1/20, C01F 7/74, C01F 7/76.
- [18] Patent № 2107970 (DE) Basic aluminium chlorides contg sulphate ions prepn -for use as textile impregnants in anti-perspirants and waste water purificati / W. Becher, J. Massonne. Publish 31.08.2003. C02F 1/52F2, C01F 7/00D4.
- [19] Patent № 1458039 (GB) Preparation of aluminiumhydroxy halide powders. Publish 12.08.1999. C01F 7/48, C01F 7/00.
- [20] Қоңырбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н., Капсалямов Б.А. Алюминий электродтарын стационарлы емес токпен поляризациялау арқылы алюминий сульфатыналу // Международная научно-практическая конференция по Гидроэкологии «Гидрология и инновационные технологии в водном хозяйстве». – 2015. – С. 213-218.

REFERENCES

- [1] Zapolskiy A.K., Baran A.A. Koagulyanty and flocculants in water treatment processes. L.: Himya, **1987**, 1987-250 p. (in Russ.)
- [2] Stremilova N.N. New high coagulant based on titanium compounds for the treatment of natural and waste waters. Abstracts of the III International Congress "Ekwatech-98", 26-30 May. M., **1998**, 311 (in Russ.)
- [3] Astrelin I.M., Zapolskiy V.A., Prikl S.V. J. Himya, **1999**, 2611-2613.
- [4] Guide to natural and waste waters. Paal L.L., Y.Y. Kara, Menderes H.A, Repin B.N - M.: *High.sch*, **1994**, 358 p. (in Russ.)

- [5] Baeshov A.B., *Izvestiya NAN RK* **2011**, 3-23 (in Kaz.)
- [6] Baeshov A.B., Baeshova A.K. Electrochemical ways receiving inorganic substances. Germany: Lambert, Academic Publishing, **2012**, 72 (in Kaz.)
- [7] Damascene B.B., Peter O. Modern electrochemistry. M.: Nauka, **1965**, 110 p. (in Russ.)
- [8] Getmantsev S.V. Industrial waste water treatment coagulant S.V. Getmantsev, Nechayev, L.V., Gandurina, M.; Publishing House of Ass, **2008**, 372 p. (in Russ.)
- [9] Drakinskij V.L. Coagulation in water purification technology. V.L. Drakinskij, L.P. Alekseeva, S.V. Getmantsev. M.: GUP VIMI, **2005**, 576 p. (in Russ.)
- [10] Kul'skij L. A. Instructions on application of the mixed alyumozhelezny coagulant for decolouration and clarification of water, *Izd-vo Akad. Arhitektury USSR*, **1985**, 106 p. (in Russ.)
- [11] Potanina V.A. Efficiency of application of an alumino-iron coagulant for sewage treatment. M., **2005**, 369 p. (in Russ.)
- [12] Baeshov A.B., Sarbayeva M.T., Sarbayeva G.T. Materials of the international scientific and practical conference "Science and Education in the Central Kazakhstan", Karaganda, **2013**, 176-180 p. (in Kaz.)
- [13] Sorochenko V.F. Integrated chemical water treatment with the use of aluminum-containing waste. M.: CNITJenef-tehim, **1984**, 166 p. (in Russ.)
- [14] Babenkov E.D. Water is cleared by coagulants. M.: Znanie, **1983**, 464 p. (in Russ.)
- [15] Mishra D.S., Anand R.K., Panda R.P. *Materials Letters*. **2002**, 53, 133-137 (in Eng.)
- [16] Shut'ko A.P. Water purification by the main chlorides of aluminum AL I. Kiev: Tehnika, **1984**, 236 p. (in Russ.)
- [17] United States patent № 3929666 Process for preparing basic aluminium salt solution Y. Aiba, T. Furumori, S. Shinpo, K. Funabiki. Publish 30.12.2008, C02B 1,20, C01F 7,74, C01F 7,76 (in Eng.)
- [18] Patent № 2107970 (DE) Basic aluminium chlorides contg sulphate ions prepn -for use as textile impregnants in anti-perspirants and waste water purificati W. Becher, J. Massonne. Publish 31.08.2003, C02F 1,52F2, C01F 7,00D4 (in Eng.)
- [19] Patent № 1458039 (GB) Preparation of aluminiumhydroxy halide powders. Publish 12.08.1999, C01F 7,48, C01F 7,00. (in Eng.)
- [20] Konurbaev A.E., Bayeshov A.B., Ibragimova G.N., Kapsalyamov B.A. Metal electrodes. aluminum sulfate stationary not to remove // aluminum through to polariz // The international scientific and practical conference on Hydroecology "A hydrology and innovative technologies in a water management". 2015. P. 213-218 (in Russ.)

РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

А. Е. Конурбаев, А. Б. Баешов, Г. Н. Ибрагимова, А. С. Мырышова

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

Ключевые слова: электролиз, анодный импульсный ток, нестационарный ток, поляризация, алюминий, электрод, концентрация, коагуляция, реагент.

Аннотация. Целью работы является разработка способа получения солей алюминия путем поляризации электродов анодным импульсным током промышленной частоты. Методом электролиза исследован процесс растворения пары электродов «алюминия» под влиянием импульсного анодного тока частотой 50 Гц в водном растворе серной кислоты. Электролиз проводили в электролизере с неразделенными пространствами. Показано, что в интервале плотностей тока 50–500 А/м² выход по току растворения алюминия повышается до 155,4 %. При повышении концентрации серной кислоты до 2 моль/л выход по току растворения алюминия повышается до 107,8%. Продолжительность электролиза отрицательно влияет на выход по току растворения алюминия (наблюдается понижение). Эксперименты, проведенные в интервале температур 20-70 °С, показывают, что с ее повышением растворение алюминия снижается, то есть самый высокий выход по току сульфата алюминия, составляющий 107,3 %, наблюдается при значениях температур 25-40°. Показана возможность синтеза солей алюминия при поляризации импульсным анодным током указанного металла в серной кислоте. Состав полученной соли идентифицировано ИК-спектроскопическим и элементным анализами.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 11 – 16

**GETTING MAGNESIUM DIBORIDE
BY SHS UNDER HIGH PRESSURE OF ARGON****A. N. Alipbaev, R. G. Abdulkarimova, S. M. Fomenko, Z. A. Mansurov, V. E. Zarko**

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

E-mail: amanbol-87@mail.ru

Key words: magnesium diboride, SHS, magic, boron oxide.

Abstract. The article presents data on the synthesis of magnesium diboride, magnesium and amorphous boron and boron oxide with magnesium restoration mode of combustion in the solid-phase high-pressure reactor at various argon pressures. Diboride magic considered promising compositions for intensification of combustion ramjet boron air-jet engines engines. In this work using advanced MA magnesium and boron compounds, B₂O₃ - Mg system. The work succeeded in SHS. However, in these experiments, it was used as the starting reactant of boric acid. Considering the X-ray diffraction analysis and the presence of the reaction products partially unreacted magnesium oxide, the question of the restoration of the fullness of Mg in these experiments remains open. The most interesting and practically important is the substantial decrease in the temperature of the initiation of the chemical interaction of the reagents in the MA compositions. It is well known that self-propagating exothermic synthesis in mixtures can be carried out in two modes: stratified combustion (SHS) and thermal explosion (TE) Getting magnesium diboride by SHS. The exothermic reactions arising during heating the mixture of magnesium and boron powders to fill the formed product quality. Comparison of the products of combustion of samples of different ways that allow us to make valid conclusions about the influence of mechanical activation on the combustion mechanism. The synthesis of magnesium diboride was confirmed by X-ray diffraction.

УДК 666.72.666.9

**ПОЛУЧЕНИЕ ДИБОРИД МАГНИЯ МЕТОДОМ СВС
В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ АРГОНА****А. Н. Алипбаев¹, Р. Г. Абдулкаримова¹, С. М. Фоменко², З. А. Мансуров², В. Е. Зарко³**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,³Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия.

E-mail: amanbol-87@mail.ru, abdulkarimovaroza@mail.ru, exotherm@yandex.ru, zarko@kinetics.nsc.ru

Ключевые слова: диборид магния, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, магия, оксида бора.

Аннотация. В работе приведены данные по синтезу диборида магния из магния и аморфного бора, а также магнийтермическим восстановлением оксида бора в режиме твердофазовой горения в реакторе высокого давления при различных давлениях аргона. Диборид магния считается перспективными композициями для интенсификации горения бора в прямоточных воздушно-реактивных двигателях. В данной работе использовались предварительные МА смесей магния и бора, системы В – Mg. Также нам удалось осуществить СВС. Однако в этих экспериментах в качестве исходного реагента использовался порошок аморфного бора В 94 марки А (20 мкм); порошок магния марки МПФ-1 (250 мкм). Учитывая рентгенофазовый анализа и присутствие в продуктах реакции частично непрореагировавшего оксида магния, вопрос о полноте восста-

новления B_2O_3 в данных экспериментах остается открытым. Наиболее интересным и практически важным является существенное снижение температуры инициирования химического взаимодействия реагентов в МА составах. Хорошо известно, что самораспространяющийся синтез в экзотермических смесях можно проводить в двух режимах: послойного горения (СВС) и теплового взрыва (ТВ), также получили диборида магния методом СВС. В результате экзотермической реакции, возникающей при нагреве смеси порошков магния и бора до воспламенения образуется качественный продукт. Сравнение продуктов горения образцов различным способом, которые позволяют сделать обоснованные выводы о влиянии механической активации на механизм горения. Синтез диборида магния подтвержден данными рентгенофазового анализа.

Введение. Открытие в 2001 г. японскими учеными сверхпроводимости диборида магния произошло спустя полвека после того, как само соединение было синтезировано [1-7]. На сегодняшний день существует очень много способов синтеза данного материала, таких как взрывной синтез, синтез под давлением, СВД и и.д. Бориды металлов, также как и неметаллические соединения бора, могут использоваться для изготовления сверл, применяемых при обработке точных технических камней в приборостроении. Спеченные бориды используются для обработки пластмасс, стекла и фарфора [8-15]. Соединения металлов с бором – важные неорганические соединения, отличающиеся тугоплавкостью высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, а также металлоподобностью, выражающейся в их высоких электро- и теплопроводности, магнитных свойствах, в специфической электронной структуре. Применение боридов магния и соединений бора, обладающих комплексом интересных свойств, сдерживается недостаточной разработкой способов их получения и недостаточной изученностью их свойств. В настоящее время диборид магния получают в основном в поликристаллическом состоянии твердофазным синтезом из элементов. Перспективным является магнийтермический способ восстановления борного ангидрида. Магний – чрезвычайно активный, низкокипящий восстановитель с большой летучестью. Поэтому процессы рекомендуется проводить в замкнутых объемах под повышенным давлением инертных газов. С другой стороны, известно, что в последние годы наблюдается растущий интерес к совмещению методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механической активации (МА) [15-20]. Объясняется это тем, что предварительная механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить возможности безгазового горения для высокотемпературного синтеза неорганических материалов.

Методика эксперимента

СВ-синтез в условиях высокого давления аргона проводился порошковой смесью, на исследовательской установке, представленной на рисунке 1. Корпус реактора емкостью 45 литров снабжен верхней и нижней крышкой. 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

Из порошков магния и бора приготавливали механоактивированные (МХА) смеси, для чего использовалась шаровая планетарная мельница АГО-2. МХА образцы выгружались из барабанов в среде аргона, из механоактивированных смесей готовились образцы, которые помещались в реактор и производился синтез диборида магния методом СВС в режиме твердофазного горения. Время механохимической обработки варьировали от 30–210 с. Давления аргона изменялось в пределах 5–10 атмосфер. Условия проведения эксперимента и результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице 1.

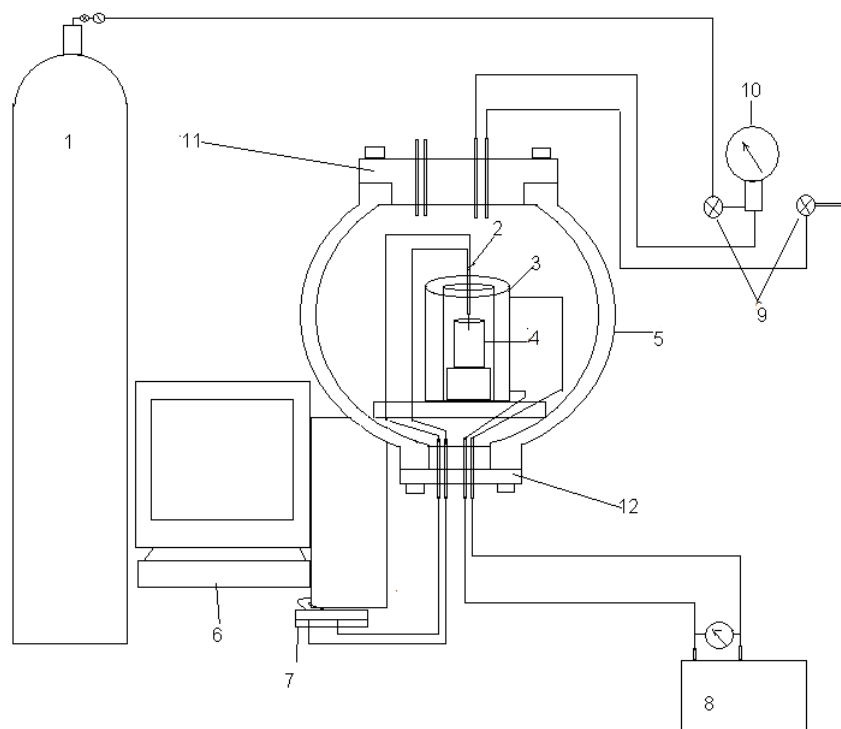


Рисунок 1 – СВС-реактор высокого давления: 1 – баллон с азотом, 2 – термопара, 3 – трубчатая нагревательная печь, 4 – образец, 5 – корпус реактора, 6 – компьютер, 7 – системы сбора данных LTR-U-1, 8 – трансформатор, 9 – впускной и выпускной вентиля, 10 – манометр, 11 – верхняя крышка реактора, 12 – нижняя крышка реактора

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа образцов после синтеза механоактивированных смесей

Образец	Mg, %	B, %	P, atm	MgB ₂	MgO	Mg
1 МХА 30 с	52	48	10	33,6	30,4	36,0
2 МХА 30 с	–	–	5	28,0	29,4	42,6
3 МХА 210 с	–	–	10	79,1	14,3	6,6
4 МХА 210 с	–	–	5	38,5	27,0	34,5

Также эксперимент осуществлялся безмеханической активацией прессованных образцов в таблеточной форме. Образец тщательно перемешался в стехиометрическую смесь исходных порошков. Загружаем в емкость в виде цилиндрической формы, с помощью карверпресс аппарата изготовим образцы. Эксперимент проводился в реакторе высокого давления. Давление аргона изменилось от 25 до 30 атмосфер. Составы экспериментальных образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы исходных экспериментальных образцов в системе Mg – B

Компонент	Mg	B	B ₂ O ₃
Содержание, % масс.	52	48	–
	50	50	–
	58	–	42
	60	–	40

Важнейшей характеристикой горения является температура. От нее зависит морфология и структура образующихся фаз и возможность образования тех или иных продуктов (рисунок 2).

Температура горения изменялась в интервале 1150–950 °С. Необходимо отметить, что именно в этом интервале температур находится температура кипения расплавленного магния, которая

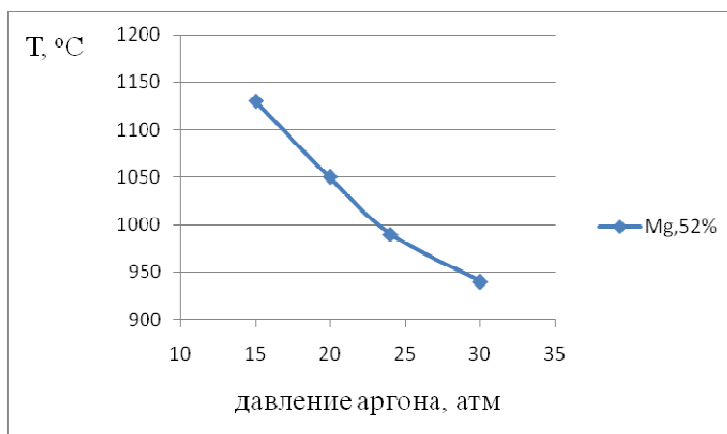


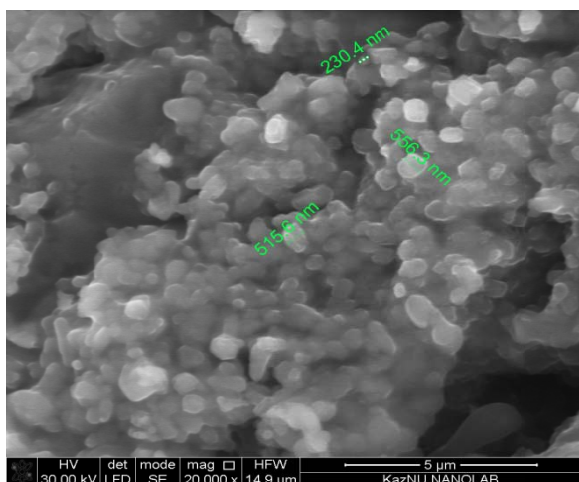
Рисунок 2 – Зависимость температуры горения от давления аргона в системе Mg – В

равна 1107 °С. При этих температурах интенсивность испарения и выноса магния из зоны реакции очень велика. Предотвратить эти явления возможно посредством наложения избыточного давления инертного газа.

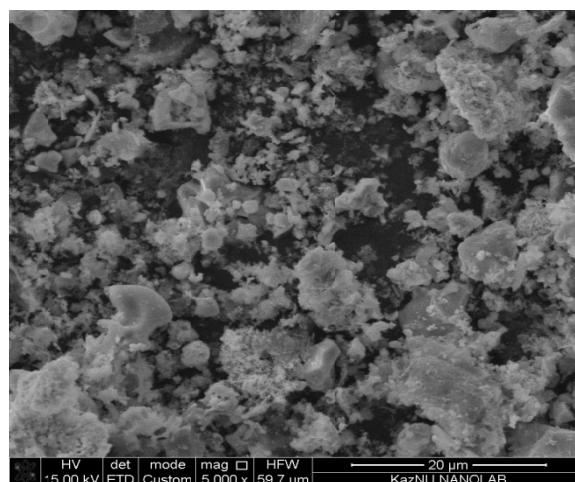
В таблице 3 приведены результаты рентгенофазового анализа синтеза образцов из элементов (Mg + В) и магнийтермического восстановления оксида бора (Mg + В₂O₃) неактивированных смесей. Состав продуктов синтеза указывает на то, что в процессе магнийтермической реакции магний окисляется, образуется оксид и борат магния, которые не дают возможности образования диборида магния. Из элементов диборид магния образуется весьма успешно.

Таблица 3 – Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Компонент, содержание, % масс.			Давление аргона в реакторе, атм	Продукты синтеза, %			
Mg	В	В ₂ O ₃		MgB ₂	MgO	MgB ₄	Mg ₃ (BO ₃) ₂
52	48	–	25	67,8	21,0	10,1	1,1
52	48	–	30	69,7	18,1	11,7	0,5
58	–	42	30	–	89,6	2,9	7,5
60	–	40	30	–	69,8	–	30,2
50	50	–	30	78,1	18,2	3,6	–



а



б

Рисунок 2 – Микроструктура, внешний вид и характерные размеры синтезированного диборида магния в системах:
а – система Mg–В; б – система Mg– В₂O₃

Изучение микроструктур исследуемых образцов показало некоторое морфологическое отличие структуры продуктов синтеза, полученных различным путем. Диборид магния представлен плотной зернистой структурой, с размером частиц 250–500 нм (рисунок 2а), борат магния имеет рыхлую слоистую структуру с развитой поверхностью и высокой пористостью (рисунок 2).

Таким образом, синтезировать диборида магния удалось только из чистых порошков магния и бора, поэтому дальнейшие эксперименты проводились только с ними.

Заключение. Диборид магния считается перспективными композициями для интенсификации горения бора в прямоточных воздушнореактивных двигателях. Исследования направлены на получение диборида магния методом СВС. Метод заключается в предварительном нагреве смеси до температуры воспламенения, а также магнийтермическим восстановлении в режиме твердофазовой горения, прессованных образцов из смеси магния и оксида бора, подвергнутых механической активации и без механической активации. Сравнение продуктов горения образцов различным способом, которое позволяет сделать обоснованные выводы о влиянии механической активации на механизм горения. Синтез диборида магния подтвержден данными рентгенофазового анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J. *nature* 410,410,63 (2001).
- [2] Ивановский А.Л. Сверхпроводящий MgB_2 и родственные соединения: синтез, свойства, электронная структура / А.Л. Ивановский // *Успехи химии*. – 70. – 2001. – С. 811–829.
- [3] Төлөндүлү С., Байдельдинова А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Ксандопуло Г.И., Мартиросян К.С., Фоменко С.М., Акимхан А.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез диборида магния в высокотемпературной центрифуге // *Известия НАН РК*. – 2015. – Т. 2. – С. 40–43.
- [4] Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Воляшко. – Киев: АН УССР, 1960. – 591 с.
- [5] Перминов В.П., Неронов В.А., Мали В.И. Взрывной синтез соединений в системах бор кремний и бор магний // *Металлургия*. – 2006. – Т. 4.
- [6] Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., П.С. Микроструктурный аспекты безгазового горения механически активированных смесей. Высокоскоростная микровидео съемка состава Ni + Al // *Физика горения и взрыва*. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 62–71.
- [7] Leibu I., Rosenband V., Gany A. The boron/titanium composite particle: A novel approach for ignition enhancement // *Proc. Of 31st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. – AIAA*. – 1995. – P. 95-2988.
- [8] Rosenband V., Natan B., Gany A. Ignition of boron particles coated by a thin titanium film // *J. Propul. Power*. – 1995. – Vol. 11, N 6. – P. 1125-1131.
- [9] Rosenband V., Gany A. Methods of activation of boron particles ignition and combustion // *Proc. of ISABE*. – Paper ISABE-2007-1354. – 2007.
- [10] Cruise D.R. Theoretical Computation of Equilibrium Composition, Thermodynamic Properties, and Performance Characteristics of Propellant Systems (PEP Code). – Naval Weapons Center, China Lake, CA, 1979.
- [11] Gany A., Netzer D.W. Fuel performance evaluation for the solid-fueled ramjet // *Intern. J. Turbo and Jet-Engines*. – 1985. – V. 2, N 2. P. 157-168.
- [12] Larbalestier D.C., Cooley L.D., et al. Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2 // *Nature*. – 2001. – Vol. 410. – P. 186-189.
- [13] Kayikci R., Kurtulus O., Gurbuz R. The formation and growth behavior of aluminum boride crystals in an Al–B alloy // *Solid State Phenomena*. – 2009. – Vol. 144. – P. 140-144.
- [14] Korchagin M.A., Zarko V.E., Fomenko S.M., Alipbaev A.N., Mansurov Z.M. Laboratory production of MgB_2 by thermal explosion of mechanoactivated Mg-B mixes // *Nature*. – V 210. – P. 210-214
- [15] Zlotnikov I., Gotman I., Gutman E. Y. Processing of dense bulk MgB_2 Superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2005. – Vol. 25. – P. 3517-3522.
- [16] Yang Guo, Wei Zhang, Ru-Liang Yao. Decomposition and oxidation of magnesium diboride // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2012. – Vol. 95, N 2. – P. 754-759.
- [17] Binary alloy phase diagrams / T. B. Massalski (Ed.). – Amer. Soc. for Metals, Metal Park, OH, 1992.
- [18] Kofstad P. High Temperature Corrosion. – Essex, UK: Elsevier Appl. Sci. Publ., 1988.
- [19] King M.K. Boron particle ignition in hot gasstreams // *Combust. Sci. Technol.* – 1974. – Vol. 8. – P. 255-273.
- [20] Фоменко С.М., Дильмухамбетов Е.Е., Мансуров З.А., Коркембай Ж., Алипбаев А.Н. Процессы СВС в углеродсодержащей оксидной системе при высоких давлениях азота // X Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – 2013. – 320 с.

REFERENCES

- [1] Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Zenitani Y., Akimitsu *nature* 410,410,63 J. (2001) (in Eng.).
- [2] Ivanovsky, A.L., Ivanovo A.L. *Russian Chemical*. 2001. 70. P. 811- 829. (In Russ.).

- [3] Tolendiuly S., Baydeldinova A.N., Abdulkarimova R.G., Ksandopulo G.I., Martirosyan K.S., Fomenko S.M., Akimhan A.M. Proceedings of National Academy of Sciences of Kazakhstan. 2015. Vol. 2. P. 40-43. (In Russ.).
- [4] Samsonov G.V., Markovski L.Y., Zhigach A.F., Volyashko M.G. Ukrainian Academy of Sciences. 1960. 591 p (In Russ.).
- [5] Perminov V.P., Neronov V.A., Mali V.I. Metallurgy. T. April 2006. (In Russ.).
- [6] Rogachev N.A., Kochetov V.V., Kurbatkina E.A., Levashov P.S. Combust. 2006. Vol. 42, N 4. P. 62-71. (In Russ.).
- [7] Leibu I., Rosenband V., Gany A. Proc. Of 31st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. AIAA Paper 95-2988. 1995. (in Eng.).
- [8] Rosenband V., Natan B., Gany A. J. Propul. Power. 1995. Vol. 11, N 6. P. 1125-1131. (in Eng.).
- [9] Rosenband V., Gany A. Proc. of ISABE. Paper ISABE-2007-1354. 2007. (in Eng.).
- [10] Cruise D. R. Naval Weapons Center, China Lake, CA, 1979. (in Eng.).
- [11] Gany A., Netzer D.W. Intern. J. Turbo and Jet-Engines. 1985. Vol. 2, N 2. P. 157-168. (in Eng.).
- [12] Larbalestier D.C., Cooley L.D. Nature. 2001. Vol. 410. P. 186-189. (in Eng.).
- [13] Kayikci R., Kurtulus O., Gurbuz R. Solid State Phenomena. 2009. Vol. 144. P. 140-144. (in Eng.).
- [14] Korchagin M.A., Zarko V.E., Fomenko S.M., Alipbaev A.N., Mansurov Z.M. Nature v 210. P. 210-214. (in Eng.).
- [15] Zlotnikov I., Gotman I., Gutmanas E. Y. Europ. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 3517-3522. (in Eng.).
- [16] Yang Guo, Wei Zhang, Ru-Liang Yao. J. Amer. Ceram. Soc. 2012. Vol. 95, N 2. P. 754-759. (in Eng.).
- [17] Binary. alloy phase diagrams T. B. Massalski (Ed.). Amer. Soc. for Metals, Metal Park, OH, 1992.
- [18] Kofstad P. Elsevier Appl. Sci. Publ., 1988. (in Eng.).
- [19] King M. K. Combust. Sci. Technol. 1974. Vol. 8. P. 255-273. (in Eng.).
- [20] Fomenko C.M., Dilmuhambetov E.E., Mansurov Z.A., Korkembay J., Alipbaev A.N. International Conference "Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nanomaterials., 2013. P. 320-324. (in Russ.).

ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДАҒЫ АРГОН ГАЗЫ ҚАТЫСЫНДА ӨЖС ӘДІСІ АРҚЫЛЫ МАГНИЙ ДИБОРИДІ АЛУ

А. Н. Алипбаев, Р. Г. Абдулкаримова, С. М. Фоменко, З. А. Мансуров, В. Е. Зарко

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: магний дибориді, өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез, магний, бор оксиді.

Аннотация. Жұмыста магний және аморфты бордан магний диборидін синтезделуі жайлы мәлімет, сонымен қатар әртүрлі аргон қысымындағы реактордағы қатты фазалы режимінде жану оксид борының магнийтермиялық тотығуы келтірілген. Магний дибориді тікелей әуе-реактивті қозғалтқышында бордың жану қуаттылығын артырушы ретінде есептелінеді. Бұл жұмыста В – Mg жүйелі магний және бор қоспасының алдын ала дайындалған механикалық активтеу қолданылды. Сонымен қатар бізге ӨЖ - синтездеу мүмкіндігі болды. Сондай-ақ бұл тәжірибелерде бастапқы реактордың орнына (20 мкм) 94 А маркалы бор ұнтағы және МПФ-1 (250 мкм) маркалы магний ұнтағы қолданылды. Рентгенфазалы анализді және әрекеттеспеген бірегей реакция өнімдеріндегі магний оксидін есепке ала отырып, тәжірибе өткізу барысындағы Mg толық тотығуы әлі сұрақ күйінде қалып отыр.

МА құрамдығы реагенттердің температураның айтарлықтай төмендеуі химиялық әрекеттесудегі практикалық маңызды болып табылады. Экзотермиялық қоспадағы өздігінен таралатын синтезді екі режим бойынша өткізугі болады: ӨЖС- тің қабаты жануы және жылулық жарылыс, сонымен қатар ӨЖС әдісімен магний диборидін алынды.

Экзотермиялық реакция нәтижесінде магний және бор ұнтақтарының қоспаларын қыздыру барысында жануға дейін сапалы өнім аламыз. Әртүрлі жолмен алынған жану өнімдерінің үлгілерін салыстыра отырып механикалық активтеудің жану механизміне әсері бар деген шешімге шығарылды. Магний диборидінің синтезделуі мына рентгенфазалы анализінде көрсетілген.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 17 – 22

**CATALYTIC METHOD OF PURIFICATION OF TOXIC EMISSIONS
OF INDUSTRY AND TRANSPORT****A. R. Esilbaeva¹, K. S. Rakhmetova², A. A. Batyrbaeva¹**¹Kazakh National Research Technical University named after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan,²Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan**Key words:** toxic emissions, environment, exhaust gases, catalyst, cleaning.

Abstract. The article describes the reduction of toxic emissions of industry and vehicles to the international regulatory limit by catalytic method, the development of methods of preparation of laboratory samples of catalysts at the block metal carriers for neutralization of toxic emissions. Production and implementation of high-performance catalysts to reduce toxic gas emissions will significantly improve the condition of the air basin. Methods: kinetic, gas chromatography, flow-through installation, gas-liquid chromatography. It is given the design of preparation catalyst, preparation of the carriers with different cell sizes and geometric channels. It is considered the technology of applying the suspensions prepared metal blocks, methods of preparation of colloids for the introduction of secondary carriers

ӘОЖ 541.128, 547.261, 665.612.366.093.673

**ӨНЕРКӘСІПТЕРДІҢ ЖӘНЕ АВТОКӨЛІКТЕРДІҢ ЗИЯНДЫ
ҚАЛДЫҚТАРЫН ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУДЫҢ КАТАЛИЗДІК ӘДІСІ****А. Р. Есілбаева¹, К. С. Рахметова², А. А. Батырбаева¹**¹Қ. И. Сатбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,²«Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ Алматы, Қазақстан**Түйін сөздер:** зиянды қалдықтар, қоршаған орта, тастанды газдар, катализатор, залалсыздандыру.

Аннотация. Мақалада өнеркәсіптердің, автокөліктердің зиянды шығарындыларын халықаралық нормаға сай төмендетудің катализдік әдіспен жүзеге асырылуы, бейтараптандыруға арналған блокты металды тасымалдағыштардағы катализаторлардың зертханалық үлгілерін дайындау әдістері қарастырылды. Өндіріс орындары мен автокөліктерден шығатын зиянды шығарындыларды катализдік тазарту – атмосферадағы зиянды заттар көлемінің айтарлықтай азаюына септігін тигізеді және әлемнің алдыңғы қатарлы мемлекеттерінде қолданысқа ие. Зерттеу әдістері: кинетикалық, газхроматографиялық әдістер, ағынды қондырғы, газ сұйық хроматограф. Катализаторларды дайындау технологиялары жасалынды. Әр түрлі ұяшық өлшемдері және өзгерген геометриялық каналдары бар тасымалдағыштар дайындалды. Алдын ала өңделген металды блокқа суспензияларды отырғызу технологияларын, екіншілік тасымалдағыштар жасауға арналған коллоидтар алу әдістерін жасау қарастырылған.

Кіріспе. Автокөлік, қазандық және өнеркәсіптік қондырғылардың тасталындыларының әсерінен дүние жүзінің көптеген өнеркәсіптік қалаларының ластану дәрежесі нормативті шектеулерден 6-10 есе жоғары болып отыр. Өнеркәсіптік кәсіпорындардың пайдаланылған газдарының және ішкі жану қозғалтқышының жұмысы кезінде бөлінетін қалдықтардың негізгі улы компоненттері бұл көміртек оксиді, азот оксиді, жанбаған көмірсутектер және құрым. Жол-транспорт комплексі ауаға, суға, топыраққа қосылатын зиянды сұйық, газ түріндегі және қатты қалдықтардың негізгі көзі. Транспорт құралдарындағы іштен жану қозғалтқыштарында, органикалық отынды

жағу салдарынан, қоршаған ортаға көмір қышқыл газы мен зиянды заттардың - қорғасынның, күйенің, көмірсутектердің, күкірт пен азот оксидтерінің, этилен, бензол, этан, метан - көп мөлшері бөлініп шығады. Әсіресе, барлық транспорт түрлерінің ішінде, автомобиль транспортының зиянды қалдықтары 70% (ал Алматы қаласында – 90 %) құрайды және ол антропогенді әсерлер есебінен атмосфераны ластаушы заттар мөлшерінің 40 %-не дейін жетеді. Автомобиль транспорты, яғни іштен жану двигательдерінің жұмысы нәтижесінде түзілген газ, атмосфераны ластаушы заттардың ең негізгілерінің бірі болып табылады. Жыл сайын, олар 280 миллион тонна шамасында көміртек тотығын, 56 миллион тонна көмірсутек, 28 миллион тонна азот тотығын ауаға қосады. Қазіргі кезде жер шарында, шамамен 200 млн-дай автомобиль машиналары бар. Олар іштен жану қозғалтқышта жұмыс істеу барысында, ауаға 200-ге тарта әр түрлі заттар шығарады [1-11].

Катализаторлар – мұнай өндеуде, химиялық және мұнайхимиялық, ас және фармацевтика өнеркәсібінде, экология мен энергетикада кеңінен қолданылатын химиялық өнімдердің ең бір ғылымды қажет ететін түрлерінің бірі. Дәстүрлі шикізаттың қымбаттауы, дәстүрсіз шикізат көздерін табу қажеттілігі, шикізатты терең өндеу қажеттілігі және жоғары қолданысқа ие шикізаттарды өндіру катализдік технологиялардың инновациялық қарқынды дамуын қажет етеді, оның ішінде жаңа буынды катализаторлар концепцияларының нанотехнологияларын пайдалану [12].

Соңғы жылдары экологиялық мақсаттағы катализаторлар сатылымы бірінші орынға ие болып отыр, олар мұнай өндеудің катализаторларынан озып кетті. Экологиялық катализ қоршаған ортаны қорғаумен байланысты өзіндік бағытқа айналып отыр: ауа кеңістігі, су және құм ресурстары. Экологиялық ахуалдың глобалды бұзылуы АҚШ және шығыс Еуропа елдерінде ауаны, суды және топырақты қорғауда қатаң заңдардың қабылдануына әкеліп соқтырды. Тастанды газдар мен суды тазалаудың негізгі әдістері катализдік болып табылады. Қазіргі таңда оы катализаторларды дайындаудың жаңа технологиялары, реакторлы технологиялар және реактор типтері немесе құралған катализаторлар (монолиты, тарелкелі жүйелер, торлар, ұяшықты материалдар және т.б.) жасалынып шығарылды. Монолитті блоктар (металды) – катализаторлардың қолайлы тасымалдағыштары, олар экологиялық мәселелерді шешуге арналған, себебі дамыған беттік қабаты бар, сындарлы шешімдер нұсқаларының үлкен таңдауы бар, қысымның төмен айрмасы бар, жоғары термиялық және механикалық беріктікке ие және оны катализатордың екінші тасымалдағышы ретінде салуға болады. Олардың негізіндегі катализдік жүйелер тазаланушы газдардың үлкен шығымында онда бейтараптанушы зиянды заттардың аз концентрациясында катализдік процестердің жоғары қарқындылығы мен өнімділігін қамтамасыз етеді. Мұнай өнеркәсібінде, энергетика және транспортта жоғары масштабты экологиялық мәселелерді шешу үшін пайдаланылған газдарды тазартуға арналған блоқты катализаторлардың қажеттілігі күдік тудырмайды. Бүгінгі күні автокөлік және өнеркәсіптің пайдаланылған газдарын терең тазартуға арналған блоқты – ұяшықты тасымалдағыштардағы (металды) жаңа буынды катализаторлар дайындаудың технологияларын жасау өзекті мәселе болып отыр, ал оның шешімі айтарлықтай экономикалық нәтиже алып келуі мүмкін [13-21].

Тәжірибелік бөлім

Өнеркәсіптің газ тасталындылары мен автокөліктің пайдаланылған газдарының зиянды қоспаларын бейтараптандыруға арналған катализаторлардың зертханалық үлгілерін дайындауда «шеvron» типтес каналды металды тасымалдағыш жасалынды (1-сурет). Мұндай каналды фольга үлгісінде газ ағынының кіре берісінде, ортасында және шығатын жерінде бұрылыстар болады. Каналдардың мұндай формасы газдың ламинарлы ағынының бұзылуына, турбуленттіліктің болуына және гофрленген фольгаға отырғызылған катализатормен әрекет етпеген газ молекуласымен толық байланысқа түсуіне әкеліп соқтырады. Бірдей геометриялық көлемді қарапайым типтес каналдармен салыстырғанда, жаңа үлгілерде гофрленген фольганың бір каналының жалпы ұзындығы 5% ұзынырақ (1, б-сурет). Фольганың өзінің «нағыз беті» айтарлықтай емес және де шамамен 10 м²/г құрайтындығына қарамастан мұндай нәтиже толық өлшемді блоқты катализаторларға көшкен кезде катализатордың жалпы бетін жоғарылатады.

Металды блоқты тасымалдағыштарды дайындау үшін қалыңдығы 50 мкм болатын ыстыққа төзімді фольга кесіліп алынды. Фольга гофрленеді, тегіс фольгаға гофрленген фольганы қойып,



1-сурет – Гофрленген фольга үлгілері: а – қарапайым типті каналды фольга; б – «шеврон типті» каналды фольга

орап цилиндрлі блок жасалады. Фольганың беті тазартылып жуылатындықтан, блок каналдарындағы қалдық сулардан арылу мақсатында блоктар кептіргіш шкафта вертикальды жағдайда 2 сағат бойы кептіріледі. Дайын металды блок күймеген және бастапқы формасын бұзбаған болуы қажет (2-сурет).



2-сурет – Дайын металл блоктары

Термоөңделген блоктар екіншілік тасымалдағыш отырғызылатын жерге бағытталады. Екіншілік тасымалдағыш бұл рН үш параметрлері бойынша, тұтқырлық және қатты фазаның мөлшері бойынша бақыланатын алюминий тұздарынан тұрады. Металды блоқты тасымалдағыштар толығымен ауа көпіршіктері шығып болғанша суспензияға салынады, әрі қарай центрифугаға салынады, онда артық суспензия кетеді. Екіншілік тасымалдағыш мөлшері салмақтық әдіспен бақыланады, қажет болған жағдайда екіншілік тасымалдағыш отырғызу процесі қайталаынады.

Отырғызылған екіншілік тасымалдағыш металды фольгада жоғары адгезиялық қабілеттілікке ие. Дайындалған тасымалдағышқа сіңдіру әдісі арқылы тұздардың сулы ерітінділерінен промотирлеуші металдар отырғызылады (ылғал сыйымдылығы бойынша). Блоктың қосылған салмағы оның ылғал сыйымдылығы болып табылады. Ылғал сыйымдылығы бойынша металл тұздары ерітінділерінің мөлшері есептелді. Алдын ала өлшенген блоктар қажетті тұз ерітіндісіне салынады және блок каналдарындағы артық ерітіндіден арылу мақсатында блоктар аздап сілкіп алынады, сонан соң 600°C температурада 2 сағат бойы электр пешінде қыздырылады. Сол кезде блокты тасымалдағыштар бетінде металл тұздары металл оксидтерін құру арқылы ыдырайды.

Каналдар геометриясы өзгерген және ұяшықтардың әр түрлі өлшемдерімен 40-60 ұяшық/см² металды блоқты тасымалдағыштарды эзірлеу шарттары дайындалды. Алюминий, хром, титанның оксидтерін пайдалана отырып металды блоктар қаңқасына екінші текті тасымалдағыштар қондыру технологиясы жасалып, олардың құрамы анықталды. Асыл металдар Mn-Ni негізіндегі белсенді фазалардың аз мөлшерімен 0,01-0,1% дан 0,05-0,2 % дейін жеткізілді. Алынған коллоидтарда коагуляцияны болдырмау үшін белгілі концентрациялы органикалық қосылыстар іріктеліп алынды. Алынған коллоидтар жоғары дисперстілікке (25-30 нм), бөлме температурасында 1-2 айға дейінгі тұрақтылыққа ие. Зерттеу нәтижелері бойынша Mn-Ni, Mg/Ni-Mn коллоидты бөлшектерді тұрақтандыру шарттары таңдалынды. Синтезделген катализаторлар CO, пропан-бутан қоспасының және көмірсутектердің (метан) тотығу реакцияларында катализаторлар қабаттарының қолайлы

өлшемдерімен интеграл түрлі құбырлы реакторлы ағынды катализдік қондырғыда сынақтан өткізілді. Газ қоспасы берілуінің көлемдік жылдамдығы 36000 с^{-1} -тан $50\,000 \text{ с}^{-1}$ қа, $200\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ температурада түрлендірілді. Mg, Ni, Mn коллоидтар негізіндегі катализаторлар белсенділігіне коллоидты металдар дисперстілігінің мөлшері және енгізу әдістерінің әсер ететіндігі анықталды. Металдар мен комплексқұраушылардың табиғатына байланысты катализаторлардағы металдар концентрацияларының өсуі катализаторлар белсенділігін арттырады. Көмірсутектердің тотығуы (54%) $200\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ реакцияларында металдар коллоидтары негізінде синтезделген катализаторлар жоғары белсенділікке ие екендігі анықталды. Коллоидты металдар негізіндегі активті фазалы катализаторларды пайдалану бастапқы қосылыстардың активті үзінділерінің тиімді араласуына және олардың терең тотығу реакцияларының өнімдері көмірқышқыл газы мен суға айналуына әкеліп соқтырады. Синтезделген катализаторлардың едәуір активті үлгілерінің катализдік белсенділігі активті фазалы үлгілердің талғамдылығынан басым түседі, дәстүрлі әдістермен синтезделген (асыл металдар қолдану арқылы) $10\text{--}18\%$ ға және метан бойынша – $94\text{--}100\%$, пропан-бутан қоспасы мен көмірсутектер (5% оттегі мөлшерінде) бойынша – $95,8\text{--}100$ дейін құрайды. Яғни егер де біз Mg, Ni, Mn металдары орнына Pt, Pd, Ir, Au асыл металдарды пайдаланған жағдайда көмірсутектердің толықтай тотығуы нәтижелеріне ие болар едік. Алайда қазіргі уақытта қымбатқа түсетін асыл металдар орнына басқа да металдарды қолдану қажеттілігі туындап отырғандықтан Mg, Ni, Mn осы металдар композицияларын дайындап, сынақтан өткіздік.

1-кестеден байқап отырғанымыздай пропан – бутан қоспасы тотығуы блокты катализатор құрамына қосылатын металл оксидінің табиғатына тығыз байланысты болады. $10\% \text{Mg/Ni-Mn}$ құрамды блокты металды катализаторда тотығу $48,0\%$ құрап отыр 400°C температурада. 2-кестеде метанның тотығу процесінің нәтижелері көрсетілген. Негізі метан пропанға қарағанда нашар тотығады, яғни тотығуы қиындау алайда жоғарыда көрсетілген құрамды блокты металды катализаторда метан пропан-бутанға қарағанда жақсы тотығып отыр.

1-кесте – Пропан-бутан қоспасының тотығуы дайындалды

Температура, $^\circ\text{C}$	Блокты металды катализатор	Пропан: ауа	Шығым, %
200	$10\% \text{Mg/Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$	1:9	16,4
250	$10\% \text{Mg/Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$	1:9	19,1
300	$10\% \text{Mg/Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$	1:9	32,1
350	$10\% \text{Mg/Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$	1:9	28,2
400	$10\% \text{Mg/Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$	1:9	48,0

2-кесте – Метанның тотығуы

Температура, $^\circ\text{C}$	Блокты металды катализатор	Метан: ауа	Шығым, %
200	$10\% \text{Mg/Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$	1:9	26
250	$10\% \text{Mg/Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$	1:9	28,4
300	$10\% \text{Mg/Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$	1:9	34,2
350	$10\% \text{Mg/Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$	1:9	46,1
400	$10\% \text{Mg/Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$	1:9	54,1

Сынақтар Finetec-4100 ағынды қондырғысында жүргізілді. Реактор диаметрі – 10 мм , катализатор көлемі – 2 см^3 . Газ қоспасы көмірсутектер араластырғышына баллоннан және сығылған ауадан беріліп отырды.

Газ қоспасы хроматографиялық және ОПТОГАЗ газанализаторында реакцияға дейін және реакциядан кейін анализденді. «Кристалл 2000М» хроматографында бастапқы газ түріндегі және сұйық компоненттердің өзгерулері бақыланып отырды.

Қорытынды. Осылайша, жасалынған ғылыми зерттеулер нәтижелері бойынша әр түрлі ұяшық өлшемдері және өзгерген геометриялық каналдары бар тасымалдағыштар дайындалып, металды блокты катализаторларын дайындау және алдын ала өңделген металды блокқа суспен-

зияларды отырғызу технологиялары жасалынды. Ары қарай коллоидтар алу әдістерімен Mg/Ni-Mn металдары негізіндегі екіншілік тасымалдағыштар блокқа қондырылды. Синтезделген катализаторлардың едәуір активті үлгілерінің катализдік белсенділігі активті фазалы (асыл металдар қолдану арқылы) үлгілердің талғамдылығынан басым түседі. Қазіргі уақытта қымбатқа түсетін асыл металдар орнына басқа да металдарды қолдану қажеттілігі туындап отырғандықтан, Mg, Ni, Mn металдар композицияларын дайындап, яғни Mg, Ni, Mn ацетаттары негізіндегі катализаторлар кең температуралық интервалда $\text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_8$ тотықтыру реакцияларында сынақтан өткізілді. өткіздік-рілген

ӘДЕБИЕТ

- [1] Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Промышленно-транспортная экология. – М.: Высшая школа, 2001. – 273 с.
- [2] Калыгин В.Г. Промышленная экология. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. – 239 с.
- [3] Инженерная экология / Под ред. В. Т. Медведева. – М.: Гардарики, 2002. – 687 с.
- [4] Практика Комитета по соблюдению Орхусской конвенции (2004-2008) / Под ред. Т. Андрусевич, К. Алге, Клемменс, З. Козак. – Львов, 2008. – 78 с.
- [5] Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа. – 2001. – № 1. – С. 20-29.
- [6] Глобальное изменение климата. Казахстан: шаги к Киотскому протоколу. Проект 70-242 ТАСИС. – Астана, 2006.
- [7] FCCC/CP/1999/7. Review of the implementation of commitments and of other provisions of the Convention. UNFCCC guidelines on reporting and review. UNFCCC Conference of the Parties, Marrakech, Fifth session, Bonn, 25 October – 5 November, 1999.
- [8] Heck R.M., Farrauto R.J., Juloti S.T. Catalytic Pollution Control, Commercial Technology, Second Edition. – New York, A. John Wiley Sons, Inc. – 2002. – P. 250.
- [9] New EPA rules to cut diesel fuel pollution. Will cover off-road machinery // USA Today. – May 11, 2004. – P. 4A.
- [10] Toroude R., Girard P., Marie G. // Coll. Surf. – 1992. – Vol. 67. – P. 19.
- [11] Упушев Е.М. Экология, природа, экономика: Учеб. пособие. – Алматы: ҒЫЛЫМ, 2002. – 328 с.
- [12] Roth D., Gelin P., Primet M. // Appl.Catalysis General. – 2000. – Vol. 203. – P. 37-45.
- [13] Rauch S., Hemond H.F., Barbante C. Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the northern hemisphere // Environ. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 1, N 39(21). – P. 8156-8162.
- [14] Masatomo Yashimaa, Lena K. L. Falkc, Anders E. C. Palmqvist, Krister Holmberga. Structure and catalytic properties of nanosized alumina supported platinum and palladium particles synthesized by reaction in microemulsion // Journ. of Coll.& Interface Science. – 2003. – Vol. 268. – P. 348-356.
- [15] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruiseb N., Holmberg K. Synthesis of platinum na-noparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide // Coll. & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – Vol. 221, N 1-3. – P. 131-134.
- [16] Nemati Kharat A., Pendleton P., Badalyan A., Abedini M., Mohammadpour Amini M. Decomposition of nickel formate on sol-Gel alumina and characterization of product by X-ray photoelectron and TOF-SIMS spectroscopies // Journal Catal. – 2002. – Vol. 205, N 1. – P. 7-15.
- [17] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // Microporous and Mesoporous Mater.: Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials. – 2002. – Vol. 55, № 2. – P. 217-230.
- [18] Karakas Gurkan, Mitome-Watson Junko, Ozkan Umit S. In situ DRIFTS characterization of wet-impregnated and sol-gel Pd/TiO₂ for NO reduction with CH₄ // Catal. Commun. – 2002. – Vol. 3, № 5. – P. 199-206.
- [19] Masahiro Watanabe, Hisao Yamashita, Xin Chen. Nano-sized Ni particles on hollow alumina ball // Catalysts for hydrogen production // Appl. Catal. B.: Environmental. – 2007. – Vol. 71. – P. 237-245.
- [20] Runduo Zhang, Housbang Alamdari, Serge Kaliaguine. Water vapor sensitivity of nanosized La(Co, Mn, Fe)_{1-x}(Cu, Pd)_xO₃ perovskites during NO reduction by C₃H₆ in the presence of oxygen // Appl. Catal. B.: Environmental. – 2007. – Vol. 72. – P. 331-341.
- [21] Lindsey W. Beakley, Sarah E. Yost, Raymond Cheng, Bert D. Chandler. Nanocomposite catalysts: Dendrimer encapsulated nanoparticles immobilized in sol-gel silica // Appl. Catal. A.: General. – 2005. – Vol. 292. – P. 124-129.

REFERENCES

- [1] Lukanin V.N., Trofimenko Y.V. Industrial and transport ecology. M.: Visshay shkola, **2001**, 273 p. (In Rus).
- [2] Kaligin V.G. Industrial ecology. M.: MNEPU, **2000**, 239 p. (In Rus).
- [3] Medvedev V.T. Engineering ecology. M.: Gardariki, **2002**, 687 p. (In Rus).
- [4] Andrusevich, T. Alge, K. Klemens, Z. Kozak. Practice of Committee on observance of the Orhussky convention (2004-2008). L'vov, **2008**, 78 p. (In Rus).
- [5] Inozemcov V.L. J. Priroda. **2001**, 1, 20-29. (In Rus).
- [6] Global climate change. Kazakhstan: steps to the Kyoto Protocol. Astana, **2006**. (In Rus).
- [7] FCCC/CP/1999/7. UNFCCC guidelines on reporting and review. UNFCCC Conference of the Parties, Marrakech, Fifth session, Bonn, 25 October - 5 November, **1999**. (In Eng).

- [8] Heck R.M., Farrauto R.J., Juloti S.T. Catalytic Pollution Control, Commercial Technology, Second Edition, New York, A. John Wiley Sons, Inc., **2002**, 250 p. (In Eng).
- [9] New EPA rules to cut diesel fuel pollution. Will cover off-road machinery. USA Today, May 11, **2004**, 4A. (In Eng).
- [10] Toroude R., Girard P., Marie G. Coll.Surf. **1992**, 67, 19. (In Eng).
- [11] Upushev E.M. Ecology, nature, economy. Almaty: Gilim, **2002**, 328 p.
- [12] Roth D., Gelin P., Primet M. Appl.Catalysis General. **2000**, 203, 37-45. (In Eng).
- [13] Rauch S., Hemond H.F., Barbante C. Environ. Sci. Technol. **2005**, 1, 39(21), 8156-8162. (In Eng).
- [14] Masatomo Yashimaa, Lena K.L. Falko, Anders E.C. Palmqvist, Krister Holmberga. Journ. of Coll. & Interface Science. **2003**, 268, 348-356. (In Eng).
- [15] Yadava O.P., Palmqvistb A., Cruiseb N. Holmberg K. Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **2003**, 221, 1-3, 131-134. (In Eng).
- [16] Nemat Kharat A., Pendleton P., Badalyan A., Abedini M., Mohammadpour Amini M. Journal Catal. **2002**, 205, 1, 7-15. (In Eng).
- [17] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Microporous and Mesoporous Mater. : Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials. **2002**, 55, 2, 217-230. (In Eng).
- [18] Karakas Gurkan, Mitome-Watson Junko, Ozkan Umit S. Catal. Commun. **2002**, 3, 5, 199-206. (In Eng).
- [19] Masahiro Watanabe, Hisao Yamashita, Xin Chen. Appl. Catal. B.: Environmental. **2007**, 71, 237-245. (In Eng).
- [20] Runduo Zhang, Housbang Alamdari, Serge Kaliaguine. Appl. Catal. B.: Environmental. **2007**, 72, 331-341. (In Eng).
- [21] Lindsey W. Beakley, Sarah E.Yost, Raymond Cheng, Bert D. Chandler. Appl. Catal. A.: General. **2005**, 292, 124-129. (In Eng).

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ТОКСИЧНЫХ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И АВТОТРАНСПОРТА

А. Р. Есильбаева¹, К. С. Рахметова², А. А. Батырбаева¹

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

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

Ключевые слова: токсичные выбросы, окружающая среда, выхлопные газы, катализатор, очистка.

Аннотация. В статье рассмотрены снижение токсичных выбросов промышленности и автотранспорта до международного нормативного предела путем каталитического метода, разработка методики приготовления лабораторных образцов катализаторов на блочных металлических носителях для нейтрализации токсичных выбросов. Производство и внедрение высокоэффективных катализаторов для снижения токсичных газовых выбросов позволит значительно улучшить состояние воздушного бассейна. Методы исследования: кинетические, газохроматографические методы, проточная установка, газожидкостной хроматограф. Приведены разработки технологии приготовления катализаторов, приготовление носителей с различными размерами ячеек и геометрических каналов. Рассмотрены технология нанесения суспензий на приготовленные металлические блоки, методы получения коллоидов для введения вторичных носителей.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 23 – 29

**VARIOUS FACTORS INFLUENCING THE HYDROGENATION
PROCESS OF PRIMARY COAL TAR FRACTIONS****Zh. S. Akhmetkarimova¹, Z. M. Muldakhmetov¹, M. G. Meiramov¹,
M. I. Baikenov², A. M. Dyusekenov², Zh. K. Bogzhanova²**¹Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda,²Academician E. A. Buketov Karaganda state university, Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: zhanarnf@mail.ru, murzabek_b@mail.ru, dyusekenov-arman@mail.ru

Key words: hydrogenation, coal tar, temperature, hydrogen pressure, nanocatalyst.

Abstract. Due to rising oil prices gets practical value of the fuel and chemical products from coal and the appointment of heavy oils, it can be considered as one of the promising areas in the energy and petrochemical industry of the near future. Production of liquid fuel from solid fuels is reduced to molecular degradation of the feedstock, increasing the relative content of hydrogen, removal of oxygen, nitrogen, sulfur and mineral ash. Methods of planning the experiment using a composite plan of Box-Wilson were the optimal process conditions, the hydrogenation of the primary fractions of coal tar to 175⁰C. It established the effect of various factors such as the temperature of the process, reaction time, hydrogen pressure and the amount of catalyst added. It is calculated regression equation, the significance of the equation estimated parametric statistical criteria (Student's t test and Fisher). It was determined that the degree of hydrogenation of coal tar fractions from the primary end boiling 175⁰ increases with the temperature, duration and content of the added catalyst. It is found that the optimal temperature of the process is a hydrogenation 420⁰C, the initial hydrogen pressure of 3,0 MPa, and the duration of the process 60 min.

УДК 662.237 541.12

**ӘРТҮРЛІ ФАКТОРЛАРДЫҢ БІРІНШІЛІК ТАС КӨМІР
ШАЙЫРЫНЫҢ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ҮРДІСІНЕ ӘСЕРІ****Ж.С. Ахметкәрімова¹, З.М. Молдахметов¹, М.Г. Мейрамов¹,
М.И. Байкенов², А.М. Дюсекенов², Ж.К. Боғжанова²**¹ҚР органикалық синтез және көмір химия институты, Қарағанды, Қазақстан,²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университет, Қарағанды, Қазақстан**Түйін сөзлер:** гидрогенизация, көмір шайыры, температура, сутегі қысымы, нанокатализатор.

Аннотация. Мұнай бағаларының үздіксіз жоғарлауы көмір мен ауыр мұнайдан отын және химиялық белгілеуіндегі өнімдерді алу тәжірибелі маңызды болады, бұл жақын болашақтағы энергетика мен мұнай химия өнеркәсіптеріндегі келешегі бар бағыттың бірі ретінде қарастырылады. Қатты жанатын қазбалардан сұйық отындарды алу бастапқы өнімнің молекулалардың бөлінуіне, сутегі көлемінің біршама жоғарлауына, оттегіні, азотты, күкіртті және күлді минералды заттарды кетіруге әсер етеді. Бокс-Уилсон композиционды жоспарды пайдалана отырып көп факторлы тәжірибені жобалау әдісімен нанокатализатор қатысында біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизация үрдісінің тиімді жағдайлары зерттеліп, анықталды. Бастапқы сутегі қысымы, қосылатын нанокатализатор көлемі, температура мен үрдіс уақыты сияқты факторлардың әсері зерттелінді. Статистиканың параметрлік белгілері арқылы (Стьюдент және Фишер белгілері) регрессия теңдігі есептелініп, мәнділігі анықталды. Қайнау температурасы 175⁰C дейінгі біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрлеу дәрежесі температураның жоғарлауымен, сонымен қоса үрдіс уақытының жоғар-

лауымен және қосылатын катализатор мөлшерінен артатыны анықталды. Қарастырылған үрдіс үшін ең тиімді жағдайы ретінде температура 420°C , бастапқы сутегі қысымы 3,0 МПа және үрдіс уақыты 60 мин болатыны тәжірибе жолымен анықталды.

Кіріспе. Химия және химиялық технологияда көбінесе ғылыми тәжірибе есебі ретінде экстремалдық есептер: үрдістің оңтайлы жағдайларын, оңтайлы композициялық құрамын анықтау, және т.б. болып табылады. Нүктелердің факторлы кеңістікте оңтайлы орналасуына және координаттардың сызықты өзгеруіне байланысты, классикалық кемімелдік талдаудың кемшіліктерін, нақты айтқанда кемімелдік коэффициенттер арасындағы корреляциясын жеңуге болады.

Ғылыми тәжірибені жоспарлау бір мезгілде барлық факторларды түрлендіруге және негізгі әсерлер мен әрекеттесу әсерлерінің сандық бағалауын алуға мүмкіндік береді.

Әдеби қорларында [1-6] жұмыстарында темір оксидінің негізінде синтезделген наноөлшемді катализаторлар қатысында полиароматикалық көмірсутегтерінң гидрогенизациясы қарастырылды. Нанокатализатор Fe_3O_4 басқа синтезделген катализаторлармен ($\beta\text{-FeOOH}$ и Fe_2O_3) салыстырғанда жоғары белсенділік пен селективтілігін көрсететіні анықталды [7-10].

Ауыр көмірсутегті шикізаттың гидрогенизация үрдісінің негізгі мақсаты ретінде – реакциялық қоспаға судегіні беру арқылы сұйық өнімдерінің шығымын жоғарлату болып табылады [11-13]. Осындай қосылыстарды сутегі тотықтырғыштары деп атайды. Сутегі тотықтырғыштары ретінде әр түрлі ертінділер, тас көмір шайырының фракциялары, мұнай өнімдері, жоғары тұтқырлықты мұнай және оның фракциялары пайдаланыла алады. Термодинамикалық есептеулер тотықтырғыш молекулалардың сутегімен қаныққандығының оңтайлы дәрежесін анықтауға мүмкіндік береді [14, 15].

Жоғары молекулалық заттардың гидрогенизация үрдісі кезінде төменгі молекулалық заттарға айналуының зерттеу нәтижелері [16-19], бұл үрдіс бір қатар факторларға байланысты екендігі анықталып, оның ішінде негізгілері: қысым, температура, жоғары температуралы тәжірибе кезіндегі жылу уақыты, жылу жылдамдығы мен катализаторлар екендігі анықталды.

Тәжірибе әдістемесі

Біріншілік тас көмір шайырының фракциясының нанокатализатор қатысында гидрогенизация үрдісінің оңтайлы жағдайларын анықтау үшін көп факторлы тәжірибелерді жоспарлау тәсілі қолданылған [20, 21]. Толық факторлы тәжірибені жоспарлағанда таңдалған зерттеу деңгейлері мен барлық мүмкін болатын факторлардың комбинациялары жүзеге асырылады. Қажетті тәжірибе саны келесі формула арқылы анықталады N :

$$N = 2^k + 2k + n,$$

мұндағы n – деңгей саны; k – фактор саны.

Біріншілік тас көмір шайырының фракциясының гидрогенизация үрдісіне әсер ететін факторлар ретінде келесі көрсеткіштер алынды: z_1 – үрдіс температурасы, $^{\circ}\text{C}$; z_2 – гидрогенизация үрдісінің ұзақтылығы, мин; z_3 – біріншілік тас көмір шайырының фракциясына қосылатын катализатор көлемі, %; z_4 – сутегінің бастапқы қысымы, МПа.

Нәтижелер және оларды талқылау

Жұмыстың мақсаты үрдістің параметрлік сезімталдығын талдау болып табылғандықтан, тәжірибе жоспары ретінде кемімел теңдеуінің коэффициенттердің барлық ковариацияларының теңдігін нөлге теңестіретін екінші саналы ортогональді жоспар таңдап алынды. Жоспар орталығының координаттары, зерттеу деңгейлері мен таңдау интервалдары 1-кесте келтірілген.

Тәжірибе матрицаның ортогональды жоспары 2-кесте берілген.

1-кесте – Зерттелген факторлардың деңгейлері

Шама	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
Z_j^0	400	50	0,2	1,5
ΔZ_j	20	10	0,1	0,5
1	420	60	0,3	2,0
-1	380	40	0,1	1,0
1,61	440	70	0,35	2,5
-1,61	360	30	0,05	0,5

2-кесте – Біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизация тәжірибесінің матрица жоспары

Тәжірибе №	x0	x1	x2	x3	x4	y
1	1	-1	-1	-1	-1	78,50
2	1	-1	0	0	0	77,00
3	1	-1	1	1	1	74,95
4	1	0	-1	0	1	79,60
5	1	0	0	1	-1	61,40
6	1	0	1	-1	0	69,40
7	1	1	-1	-1	1	77,30
8	1	1	0	0	-1	78,35
9	1	1	1	1	0	79,05
10	1	-1	-1	1	-1	73,75
11	1	-1	0	-1	0	77,10
12	1	-1	1	0	1	84,25
13	1	0	-1	1	0	76,55
14	1	0	0	-1	1	79,80
15	1	0	1	0	-1	82,60
16	1	1	-1	0	0	87,00
17	1	1	0	1	1	71,55
18	1	1	1	-1	-1	77,85
19	1	-1	1	-1	-1	73,75
20	1	1,61	0	0	0	91,03
21	1	-1,61	0	0	0	63,31
22	1	0	1,61	0	0	79,65
23	1	0	-1,61	0	0	51,73
24	1	0	0	1,61	0	90,78
25	1	0	0	-1,61	0	52,57
26	1	0	0	0	1,61	69,40
27	1	0	0	0	-1,61	61,40

у – сұйық өнімдерінің алу дәрежесі, %.

Жоспар параметрлері: $k = 4$; $n_0 = 3$; $\alpha = 1,61$; деңгей саны $N = 27$.

Жоспарлау матрицасының ортогональдылығына байланысты барлық кемімел коэффициенттері бір біріне тәуелсіз анықталады келесі формула бойынша:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji}y_i}{\sum_{i=1}^N x_{ji}^2}.$$

Алынған нәтижелер бойынша кемімел коэффициенттері мен олардың қателіктері есептелінді:

$b_0 = 75,02$	$b_1 = 2,05$	$b_2 = 4,07$
$b_3 = -4,14$	$b_4 = -1,65$	$b_{11} = 47,86$
$b_{12} = -3,15$	$b_{13} = -5,05$	$b_{14} = 2,12$
$b_{21} = -3,15$	$b_{22} = 43,79$	$b_{23} = -2,19$
$b_{24} = -2,84$	$b_{31} = -0,18$	$b_{32} = -2,20$
$b_{33} = 45,82$	$b_{34} = 3,01$	$b_{41} = 2,12$
$b_{42} = -2,84$	$b_{43} = 3,01$	$b_{44} = 43,00$
$b_{1234} = -0,01$	—	—

Кемімел теңдеуінің коэффициенттерінің мәнділігі Стьюдент белгісі бойынша келесі формула арқылы бағаланды:

$$t_j = |b_j|/s_{b_j},$$

мұндағы b_j – кемімел теңдеуінің j мәнді коэффициент; s_{b_j} – j мәнді коэффициенттің орташа квадраттық ауытқуу.

$t_0 = 167,66$	$t_1 = 4,58$	$t_2 = 9,09$
$t_3 = -9,25$	$t_4 = -3,66$	$t_{11} = 106,96$
$t_{12} = -7,04$	$t_{13} = -11,29$	$t_{14} = 4,74$
$t_{21} = -7,04$	$t_{22} = 97,86$	$t_{23} = -4,89$
$t_{24} = -6,35$	$t_{31} = -4,04$	$t_{32} = -4,92$
$t_{33} = 102,4$	$t_{34} = 6,73$	$t_{41} = 4,74$
$t_{42} = -6,35$	$t_{43} = 6,73$	$t_{44} = 96,1$
$t_{1234} = -0,02$	—	—

Стьюдент белгісінің мәнділік теңдеуі үшін кестелік мәндер $p = 0,05$ және еркіндік дәрежесінің мәні $f = n_0 - 1 = 2$; $t_p(f) = 4,3$.

Жүргізілген есептеулер нәтижесінде, кемімел коэффициенттерінің мәнділігі Стьюдент белгісі бойынша анықталып, b_3 , b_4 , b_{12} , b_{13} , b_{21} , b_{23} , b_{24} , b_{31} , b_{32} , b_{42} , b_{1234} коэффициенттері мәнді емес болып шықты. Олардың мәндері кемімел теңдеуінде ескерілмеу керектігі анықталды. Осылайша, мәнді емес коэффициенттерді ескермеген кезде кемімел теңдеуінің түрленуі келесі формаға ие:

$$\hat{y} = 75,02 + 2,05x_1 + 4,07x_2 + 2,12x_1x_4 + 3,01x_3x_4 + 2,12x_4x_1 + 3,01x_4x_3$$

Кемімел теңдеуінің коэффициенттерінің мәнділігі мен теңдеудің адыкваттылығын тексеру үшін қосымша қатарлы тәжірибелер жүргізілді. Ойналатын дисперсия жоспар ортасындағы үш тәжірибе бойынша есептелінді:

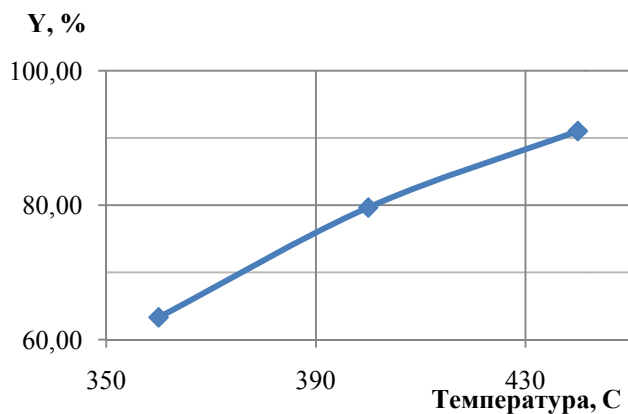
$$\overline{y^0} = \frac{\sum_{u=1}^3 y_u^0}{3} = 81,33$$

мұндағы $y_1 = 79,8\%$; $y_2 = 81\%$; $y_3 = 83,2\%$; $y_u = 244\%$.

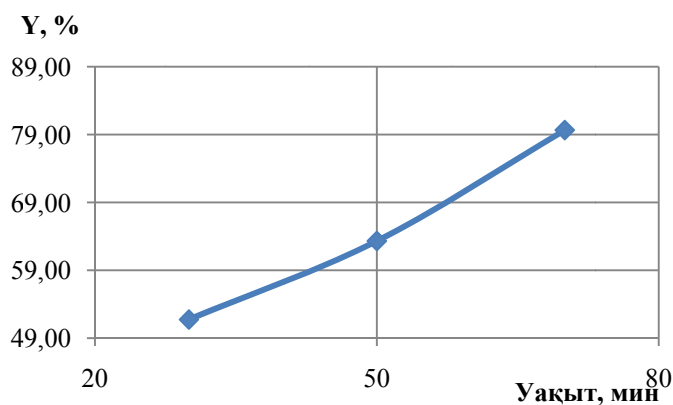
Алынған теңдеуінің адекваттылығын Фишер белгісі бойынша бақылады:

$$F = \frac{S_{қалдық}^2}{S_{алынған}^2}.$$

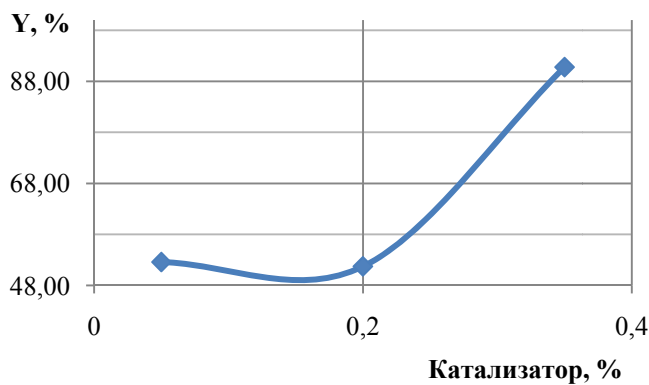
Өртүрлі факторлардың (үрдіс температурасы, гидрогенизация үрдісінің ұзақтылығы, біріншілік тас көмір шайыр фракциясына қосылатын катализатор мөлшері мен бастапқы сутегі қысымы) біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидробайыту үрдісіне әсері 1–4-суреттерде көрсетілген.



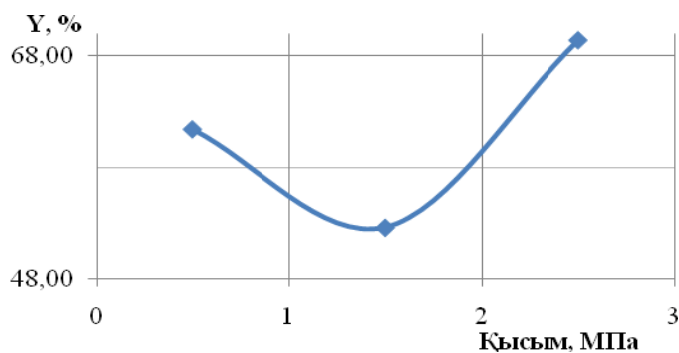
1-сурет – Температураның гидрогенизация дәрежесіне әсері



2-сурет – Уақыт ұзақтылығының гидрогенизация дәрежесіне әсері



3-сурет – Қосылатын катализатор мөлшерінің гидрогенизация дәрежесіне әсері



4-сурет – Сутегі қысымының гидрогенизация дәрежесіне әсері

Алынған теңдеулер тәжірибеге адекватты $F_{\text{расч}} = 6,55$. Фишер белгісінің кестелік мәні $F_{\text{табл}} = 19,45$ мәнділік деңгейі үшін $f_1 = 24$, $f_2 = 2$. Демек, алынған кемімел теңдеуі тәжірибені адекватты бейнелейді.

Қорытынды. Біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизация үрдісінің параметрлік сезімталдығын зерттеу нәтижесінде, кемімел теңдеу коэффициенттерінің барлық ковариацияларының теңдігін нөлге теңестіретін екінші саналы ортогональді жоспар алынды. Кемімел теңдеулері бойынша үрдістің параметрлік сезімталдығының талдауы 1–4-сурет көрсетілген. Есептеулер жоспардың ортасы үшін жасалынған. Біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизация дәрежесі температураның, ұзақтылықтың және қосылатын катализатор мөлшерінің жоғарлауына тәуелділігі (1–3-суреттер) анықталды.

Осылайша, нанокатализатор Fe_3O_4 қатысында біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизациясы жүргізілді. Үрдіс температурасы, үрдіс ұзақтылығы, қосылатын нанокатализатор мөлшері мен бастапқы сутегінің қысымы сияқты факторлардың әсері талдалынды. Гидрогенизация үрдісінің оңтайлы жағдайлары анықталды. Біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизация үрдісінің оңтайлы жағдайы ретінде температура 420°C , ұзақтылық 60 мин, қосылатын катализатор мөлшері 0,1% дан бастап 0,5% дейін және бастапқы сутегі қысысым 3 МПа болып табылды.

Зерттеулерді қаржыландыру қоры – мақалада ұсынылған нәтижелер ҚР білім және ғылым министрлігінің "Табиғи қорларды, шикізат пен өнімдерді тиімді пайдалану" басым бағыты бойынша қолданбалы ғылыми зерттеулер бағдарламасының шеңберінде қаржыландырылған №2757/ГФ4 жобаның тақырыбында алынды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Ахметкаримова Ж.С., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Мулдахметов М.З., Жакупова А.Н., Таженова Р.А., Даутова З.С. // Известия НАН РК. – 2015. – № 3. – С. 116-124.
- [2] Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Исабаев А.С., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. // Химия твердого топлива. – 2015. – № 3. С. 22-28.
- [3] Байкенов М.И., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. // Химия твердого топлива. – 2015. – № 5. – С. 70-74.
- [4] Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Жиенбаева Д.Р. // Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане: Материалы VI междунар. науч.-прак. конф. (25 ноябрь 2012 г.) – Алматы: Изд-во Алматы, 2012. – С.93-95.
- [5] Dilnur Talifu, Fengyun Ma, Yuan Xue. The heat recovery equipment design of primary furnace exhaust gas: coil heat changer // The Herald KSU. – 2011. – № 4 (62). – P. 64-68.
- [6] Nishimura, Sh. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. – N-Y.: John Wiley&Sons, 2001. – 747 p.
- [7] Xintai Su, Fengyng Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. // Catalysis Communications. – 2012. – № 26. – P. 231-234.
- [8] Fengyng Ma, Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S. // Вестник Карагандинского университета. – Серия «Химия». – 2013. – № 3(71). – С. 57-59.
- [9] Fengyng Ma, Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Gudun K.A. // European Applied Sciences. – 2013. – № 3. – P. 71-73.
- [10] Fengyng Ma, Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S. // Материалы XIII междунар. науч.-прак. конф. «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии». – Москва, 2014. – С. 103-107.
- [11] Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: МГГУ, 2003. – 550 с.
- [12] Гоникберг М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. – М.: Химия, 1969. – 378 с.
- [13] Калечиц И.В. Моделирование ожижения угля. – М.: ИВТАН, 1999. – 229 с.
- [14] Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М.: Недра, 1992. – 128 с.
- [15] Малолетнев А.С., Гюльмалиев М.А. // Химия твердого топлива. – 2007. – № 3. – С. 21-29.
- [16] Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Мейрамов М.Г., Ма Фэн Юнь // Химия твердого топлива. – 2014. – № 3. – С. 65-70.
- [17] Жубанов К.А. // Промышленность Казахстана. – 2001. – № 4. – С. 60-63.
- [18] Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Satpaeva Zh.B., Akhmetkarimova Zh.S. // Известия НАН РК. – 2015. – № 5 – С. 5-9.
- [19] Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ахметкаримова Ж.С., Ордабаева А.Т., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И. // Доклады НАН РК. – 2015. – № 3. – С. 80-87.
- [20] Ахназарова С.А., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 285 с.
- [21] Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С. 67-70.

REFERENCES

- [1] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Baikenov M.I., and other. News of AS of RK, **2015**, 3(411), 116-124 (in Russ).
- [2] Baikenov M.I., Baikenova G.G., Akhmetkarimova Zh.S., and other. Solid fuel chemistry, **2015**, 49(3), 150-155 (in Eng).
- [3] Baikenov M.I., Tateeva A.B., Akhmetkarimova Zh.S., and other. Solid fuel chemistry, **2015**, 49(5), 335-338 (in Eng).
- [4] Akhmetkarimova Zh.S., Tusiphan A., Zhienbaeva D.R. Innovative development and relevance of science in modern Kazakhstan. VI Intern. scientific-prac. conf. Almaty, **2012**, 93-95 (in Eng).
- [5] Dilnur Talifu, Fengyun Ma, Yuan Xue. The Herald KSU, **2011**, 4(62), 64-68 (in Eng).
- [6] Nishimura, Sh. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. N-Y.: John Wiley&Sons, **2001**, 747p (in Eng).
- [7] Xintai Su, Fengung Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. Catalysis Communications, **2012**, 26, 231-234 (in Eng).
- [8] Fengyng Ma, Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S. The Herald KSU, **2013**, 3(71), 57-59 (in Eng).
- [9] Fengyng Ma, Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Gudun K.A. European Applied Sciences, **2013**, 3, 71-73 (in Eng).
- [10] Fengyng Ma, Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I. Scientific discussion: issues of mathematics, physics, chemistry and biology. VIII Intern. scientific-prac. conf. Moscow, **2014**, 103-107 (in Eng).
- [11] Guylmaliev M.A., Golovin G.S., Gladyn T.G. Theoretical foundations of coal chemistry. M.: MSMU, **2003**, 550p (in Russ).
- [12] Gonikberg M.G. Chemical equilibrium and reaction rate at high pressures. M.: Chemistry, **1969**, 378p (in Russ).
- [13] Kalechits I.V. Modeling of coal liquefaction. M.: IHTAS, **1999**, 229p (in Russ).
- [14] Maloletnev A.S., Krichko A.A., Garkusha A.A. Preparation of synthetic liquid fuels by hydrogenation of coal. M.: Nedra, **1992**, 128p (in Russ).
- [15] Maloletnev A.S., Guylmaliev A.M. Solid fuel chemistry, **2007**, 3, 21-29 (in Russ).
- [16] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Fengyun Ma. Solid fuel chemistry, **2014**, 48, 208-213 (in Eng).
- [17] Zhubanov K.A. Industry of Kazakhstan, **2001**, 4, 60-63 (in Russ).
- [18] Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Muldakhmetov Z.M., Akhmetkarimova Zh.S. and other. News of AS of RK, **2015**, 5, 5-9 (in Eng).
- [19] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Baikenov M.I., and other. Reports of AS of RK, **2015**, 3, 80-87 (in Russ).
- [20] Akhnazarova S.A., Kapharov V.V. The methods of optimization experiments in chemical technology. M.: Higher School, **1985**, 285 (in Russ).
- [21] Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. Solid fuel chemistry, **2005**, 42, 67-70 (in Russ).

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

**Ж. С. Ахметкаримова¹, З. М. Мулдахметов¹, М. Г. Мейрамов¹,
М. И. Байкенов², А. М. Дюсеменов², Ж. К. Богжанова²**

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

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

Ключевые слова: гидрогенизация, фракция первичной каменноугольной смолы, температура, давление водорода, нанокатализатор.

Аннотация. В связи с неуклонным ростом цен на нефть практическое значение приобретает получение продуктов топливного и химического назначения из угля и тяжелых нефтей, что может рассматриваться как одно из перспективных направлений в энергетике и нефтехимической промышленности ближайшего будущего. Получение жидких топлив из твердых горючих ископаемых сводится к разрушению молекул исходного сырья, увеличению относительного содержания водорода, удалению кислорода, азота, серы и зольных минеральных веществ. Методом планирования эксперимента с использованием композиционного плана Бокса-Уилсона были определены оптимальные условия проведения процесса, гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы до 175⁰С. Установлено влияние различных факторов, таких как температура протекания процесса, время протекания реакции, давление водорода и количество добавляемого катализатора. Рассчитано уравнение регрессии, значимость уравнения оценена параметрическими критериями статистики (критерий Стьюдента и Фишера). Определено, что степень гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы с концом кипения 175⁰С возрастает с увеличением температуры, продолжительности и содержания добавляемого катализатора. Установлено, что наиболее оптимальная температура протекания процесса гидрогенизации составляет 420⁰С, начальное давление водорода 3,0 МПа и продолжительность проведения процесса 60 мин.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 30 – 35

**INVESTIGATION OF COMPONENT COMPOSITION
OF PETROLEUM BY GC-MS IN COMBINATION WITH PCA**

V. E. Bernyan, M. M. Yelemesova, M. M. Sergazina, M. B. Alimzhanova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: vladislav.bernyan@gmail.com

Keywords: petrol, gas chromatography, mass-spectrometry, principal component analysis.

Abstract. Every year consumption of motor gasoline increases. Using of large amount of petrol leads to negative influence on ecological environmental condition, which is connected with emissions formed with burning. Along with it, cases of gasoline adulterations were intensified, which means presence of toxic compounds. For identification of component composition of petrol and detection of toxic compounds it is necessary to apply modern instrumental methods of analysis.

In this research work we presented one of the most efficient and rapid methods of analysis such as gas chromatography with mass spectrometric detection. GC-MS in combination with method of principal component analysis (PCA) will allow to determine component composition of petroleum fast and accurately, and also to systemize and present obtained data in vivid form. This advantage will simplify analysis of obtained information.

УДК 543.631

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА БЕНЗИНА
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ (РСА)**

В. Э. Бернян, М. М. Елемесова, М. М. Сергазина, М. Б. Алимжанова

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

Ключевые слова: бензин, газовая хроматография, масс-спектрометрия, метод главных компонент.

Аннотация. С каждым годом наблюдается рост потребления автомобильного бензина. Использование большого количества бензина ведёт к отрицательному влиянию на экологическое состояние окружающей среды, что связано с выхлопными газами, образующимися при сгорании. Наряду с этим участились случаи фальсификации топлива, что подразумевает под собой наличие в бензине токсических компонентов. Для выявления компонентного состава бензина и обнаружения токсических веществ необходимо прибегать к современным инструментальным методам анализа.

В данной работе освещён один из эффективных и экспрессных методов анализа, как газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием. ГХ/МС в сочетании с методом главных компонент (МГК) позволяет быстро и точно определить компонентный состав бензина, а также систематизировать и представить в наглядной форме полученные данные, что упрощает анализ полученной информации.

Введение. В настоящее время автомобильные бензины являются основным видом топлива для двигателей внутреннего сгорания. Суммарное мировое потребление бензина исчисляется миллионами тонн. Использование такого большого количества бензина ведёт за собой образование широкого спектра токсичных загрязнителей, являющихся продуктами работы двигателей. Однако наряду с этим выхлопные газы могут содержать компоненты бензина, не подвергнувшиеся сгоранию.

Бензин является многокомпонентной системой, которая меняет свой состав в широком интервале соединений в зависимости от типа и сортности, потому его исследование представляет большой интерес. К тому же в последние годы участились случаи фальсификации бензина химическими веществами, попадание которых отрицательно влияет на экологическое состояние окружающей среды. Фальсификация топлив достигается различными путями, из которых популярными являются добавки толуола, бензола и присадок различного типа. Для их выявления прибегают к стандартным методикам определения состава бензина, которые проводятся с использованием методов рентгено-флуоресцентной спектроскопии [1], хроматографии [2-12], атомно-абсорбционной спектроскопии [13].

Основной проблемой в анализе бензинов является отсутствие методики, позволяющей определить компонентный состав бензина одним методом. Газовая хроматография – метод количественного и качественного анализа огромного спектра соединений [14-17]. Современные достижения в области создания гибридных методов на основе газовой хроматографии и масс-спектрометрии позволили значительно повысить информативность метода. Это даёт возможность использования данного метода анализа в контроле качества бензина с целью выявления фальсификата в условиях ужесточения требований к обеспечению качества. Ограничения применения метода ГХ/МС, как наиболее перспективного метода исследования бензина, обусловлены сложностью хроматограмм, получаемых в ходе анализа многокомпонентной системы характеризующихся огромным количеством пиков, так как метод позволяет разделять и идентифицировать все летучие и полуметучие компоненты бензина. Для анализа большого количества информации, полученной в ходе анализа бензина с помощью ГХ/МС, необходимо использование эффективных методов статистической обработки. В настоящее время среди методов статистической обработки наибольшей популярностью пользуется метод главных компонент [18-20]. Метод позволяет уменьшить размерность данных и представить их в наглядной форме, что даёт возможность использования его в систематизации большого объёма получаемых многомерных данных.

Таким образом, целью данного исследования является изучение компонентного состава бензина газовой хромато-масс-спектрометрией с применением метода главных компонент.

Методы исследования

Объектами исследования являлись образцы бензина, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Образцы бензина

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Торговая марка	КазМунайГаз			Sinooil		RKoil		Лукойл	
Сорт	АИ – 92	АИ – 95	АИ – 98	АИ – 93	АИ – 97	АИ – 92	АИ – 95	АИ – 92	АИ – 95

Образцы объёмом 1,0 мл были отобраны в вials объёмом 2,0 мл и отправлены на анализ с использованием метода газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией.

Исследования были проведены при помощи газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектированием Agilent 7890/5975С (Agilent, США). Хроматографическое разделение осуществлялось на колонке с неполярной фазой типа HP-5ms (Agilent, США) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной плёнки 0,25 мкм. Образец объёмом 0,2 мкл при помощи автосамплера вводили в устройство ввода проб (инжектор), температура которого составляла 150 °С в режиме с делением потока 500:1. Газ-носитель (гелий марки «А») подавался в режиме постоянной скорости потока 1,0 мл/мин (средняя линейная скорость потока 36 см/с). Температуру термостата колонки программировали от 40 °С (выдержка 10 мин) до 180 °С (выдержка 10 мин) со скоростью нагрева 2 °С/мин. Температуру квадруполя и источника ионов масс-спектрометрического детектора составляла 150 и 230 °С соответственно. Задержка растворителя составляла 4 мин. Время анализа 1 пробы составило 90 мин.

Результаты и обсуждения исследования

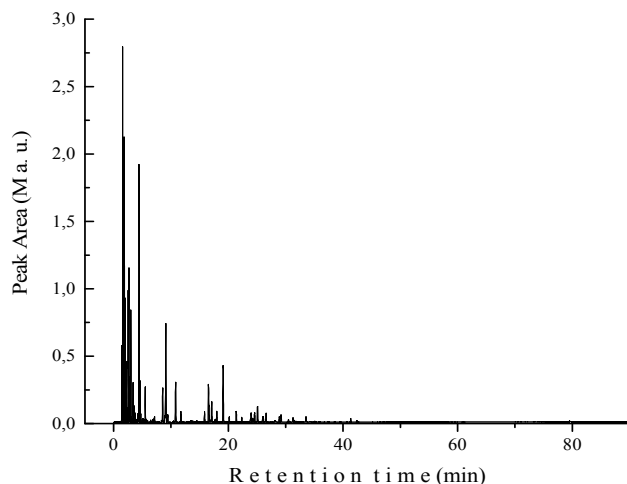


Рисунок 1 – Хроматограмма бензина марки «КазМунайГаз» АИ-92

В ходе эксперимента были получены хроматограммы (рисунок 1), которые в дальнейшем были обработаны по индивидуальным компонентам с использованием программного обеспечения MSDChemStation. Результаты расшифровки одной хроматограммы бензина, соответствующие образцу 1, представлены в таблице 2. Количество соединений, соответствующих каждому образцу, и сумма их площадей представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Данные обработки хроматограммы бензина АИ-92 «КазМунайГаз»

№	Соединение	$S_{\text{пика}},$ у.е. $\times 10^{-6}$	№	Соединение	$S_{\text{пика}},$ у.е. $\times 10^{-6}$
1	Propane	0,25	35	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	0,55
2	Isobutane	2,03	36	Pentane, 2,3,3-trimethyl-	0,36
3	Butane	5,69	37	Hexane, 2,3-dimethyl-	1,21
4	2-Butene	5,69	38	Toluene	47,34
5	1-Butene, 3-methyl-	0,28	39	Heptane, 3-methyl-	5,99
6	Butane, 2-methyl-	29,63	40	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-	0,74
7	Pentane	12,14	41	Octane	3,07
8	2-Pentene, (E)-	2,05	42	Heptane, 2,5-dimethyl-	1,23
9	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis-	5,18	43	Ethylbenzene	9,83
10	Butane, 2,2-dimethyl-	16,69	44	p-Xylene	35,04
11	Cyclopentene	0,42	45	o-Xylene	13,15
12	Pentane, 2-methyl-	23,92	46	Nonane	1,15
13	Pentane, 3-methyl-	8,27	47	Benzene, propyl-	3,60
14	1-Hexene	0,88	48	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	18,59
15	Hexane	4,70	49	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	6,71
16	1-Butene, 2,3-dimethyl-	1,55	50	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	3,94
17	2-Pentene, 3-methyl-, (Z)-	0,33	51	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	20,23
18	2-Hexene, (E)-	0,30	52	Benzene, 1,3,4-trimethyl-	3,78
19	Heptane, 3,4,5-trimethyl-	1,58	53	Benzene, cyclopropyl-	1,72
20	Cyclopentane, methyl-	4,80	54	Benzene, 1,3-diethyl-	0,50
21	1,3-Pentadiene, 3-methyl-, (E)	1,64	55	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	2,49
22	Hexane, 2-methyl-	10,16	56	Benzene, 1-methyl-4-propyl-	0,56
23	Pentane, 2,3-dimethyl-	1,30	57	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	2,90
24	Hexane, 3-methyl-	10,03	58	Benzene, 1-methyl-4-propyl-	0,96
25	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis-	0,50	59	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	0,91
26	Butane, 2,2,3,3-tetramethyl-	1,61	60	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	3,64
27	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis-	0,47	61	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	1,70
28	Heptane	6,93	62	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	2,46
29	2-Hexene, 3-methyl-, (Z)-	0,73	63	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	0,92
30	Cyclohexane, methyl-	2,31	64	2,4-Dimethylstyrene	2,18
31	Hexane, 2,5-dimethyl-	0,63	65	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	0,55
32	Hexane, 2,4-dimethyl-	0,90	66	Naphthalene	2,50
33	Cyclopentane, ethyl-	0,30	67	Naphthalene, 2-methyl-	1,40
34	Cyclopentane, 1,2,4-trimethyl-	0,86	68	Naphthalene, 1-methyl-	1,59

Таблица 3 – Количество и площади пиков образцов бензина

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Площадь пика, у.е. $\times 10^{-6}$	361,7	407,5	397,8	356,7	388,6	393,8	408,4	361,5	395,9
Количество соединений	68	57	59	90	79	74	74	89	87

Как видно из вышеприведенных таблиц, образцы бензина имеют в своем составе большое количество соединений. Для уменьшения размерности данных, представленных в таблицах 1, 2, была использована программа «PetrolStatisticalAnalysis 7», разработанная сотрудниками нашей лаборатории, которая подходит для идентификации и распознавания образцов. Работа данной программы основана на методе главных компонент и иерархическом кластерном анализе. Программа позволяет уменьшить размерность данных и представить их в наглядном виде. После обработки данных была получена диаграмма распределения (рисунок 2).

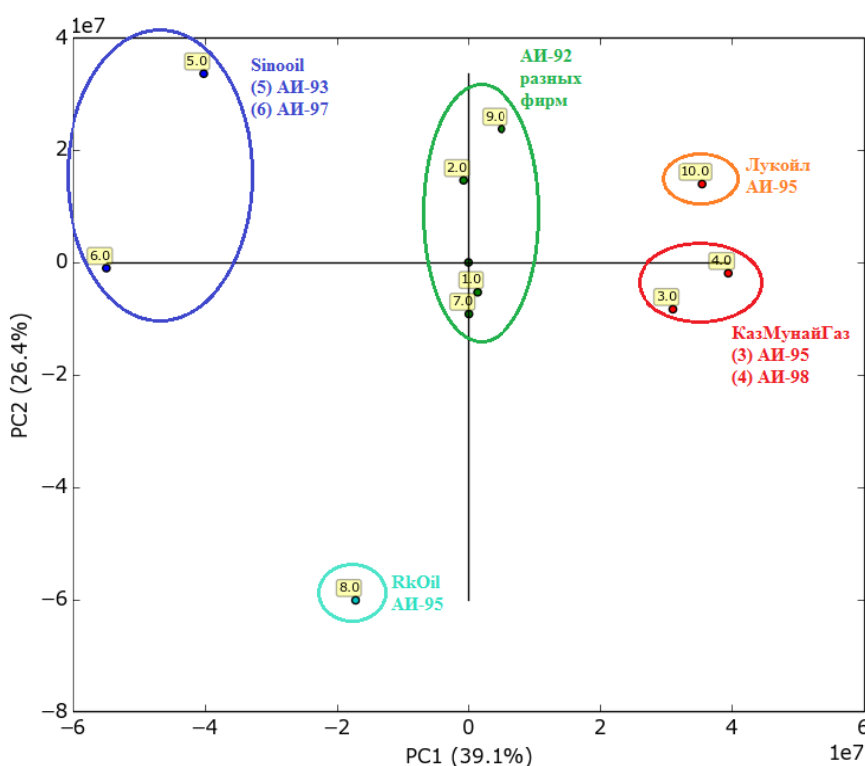


Рисунок 2 – Диаграмма распределения образцов бензина

После систематизации информации таблиц 1, 2 данные приняли вид точек на рисунке 2.

Как показано на рисунке 2, расположение образцов на диаграмме различно, что говорит о разном компонентном составе бензина. Бензины марки АИ – 92 имеют схожий состав, так как расположение точек на диаграмме приближенно друг к другу. В свою очередь образцы бензина марок с более высоким октановым числом (образцы № 3, 4, 5, 6, 8, 10) на диаграмме расположились отдаленно друг от друга. Это предположительно может объясняться различием в технологиях получения бензина разными компаниями, либо использованием разных химических соединений для повышения октанового числа бензина.

Выводы. Исследования показали, что применение газовой хромато-масс-спектрометрии в сочетании с методом главных компонент является наиболее перспективным комплексным методом анализа бензина. Это связано с возможностью полной идентификации компонентного состава образца, систематизации полученных данных и представление их в удобной наглядной форме.

Применение такого подхода в анализе в дальнейшем может помочь выявлять фальсифицированные образцы автомобильного топлива при наличии большого количества образцов.

Источник финансирования исследований. Данная работа проведена в рамках научного проекта 3877/ГФ4 на тему «Разработка методик экспрессного определения фракционного и компонентного состава нефти и нефтепродуктов методами газовой хромато-масс-спектрометрии и двумерной газовой хроматографии» при грантовом финансировании МОН РК. Исследования по данной теме проводились в ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа», Лаборатория «Экология биосферы».

Благодарность. Выражаем благодарность инженеру-программисту Ермекову А.Г. за разработку автоматизированной программы для статистической обработки данных «PetrolStatistical Analysis 7» под руководством к.х.н. ассоциированного профессора Кенесова Б.Н.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ASTM D 4294-90. Определение содержания серы в нефтепродуктах дисперсионным рентгено-флуоресцентным методом.
- [2] ГОСТ Р 52714-2007. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии.
- [3] ГОСТ Р EN 12177-2008. Жидкие нефтепродукты. Бензин. Определение содержания бензола газохроматографическим методом.
- [4] ГОСТ Р EN 13132-2008. Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок.
- [5] ГОСТ Р 54323-2011. Бензины автомобильные. Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии.
- [6] ГОСТ Р 52531-2006. Дистилляты нефтяные. Хроматографический метод определения метилтретбутилового эфира.
- [7] ГОСТ 29040-91. Бензины. Метод определения бензола и суммарного содержания ароматических углеводородов.
- [8] ASTM D 5134-03. Стандартный метод детального анализа бензинолигроиновой фракции, включая n-нонан, с помощью капиллярной газовой хроматографии.
- [9] ASTM D 6729-01. Стандартный метод определения индивидуальных компонентов в топливах для двигателей с искровым воспламенением газовой хроматографией высокого разрешения на 100-метровой капиллярной колонке.
- [10] ASTM D 4420-94. Бензины. Метод определения бензола и суммарного содержания ароматических углеводородов.
- [11] ASTM D2887-08a. Стандартный метод определения диапазона кипения бензиновых фракций газовой хроматографией
- [12] ASTM D 4815-94. Стандартный метод по определению МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИ-ПЭ, третпентанола и спиртов от C1 до C4 в бензине методом газовой хроматографии. Методика измерения массовой доли воды в сырье и продуктах риформинга.
- [13] ASTM D 3237-90. Определение свинца в бензине методом атомно-абсорбционной спектрометрии
- [14] Яшин Я.И. Газовая хроматография / Я.И. Яшин, Е.Я. Яшин, А.Я. Яшин. – М.: ТрансЛит, 2009. – 528 с.
- [15] Martin M., Loheac J., Guiochon G. Chromatographia. – 1972. – 5. – P. 33.
- [16] Chumakov Yu., Lopatenko S. Chromatographia. – 1975. – 8. – P. 240.
- [17] Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М., 1962.
- [18] Ferreira L., Hitchcock D.B. A Comparison of hierarchical methods for clustering functional data. – 2009.
- [19] Adams M. J. Chemometrics in Analytical Spectroscopy. 2nd edition. – 2004. –114 p.
- [20] Varmuza K., Filzmoser P. Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics. – 2009.

REFERENCES

- [1] ASTM D 4294-90. Determination of sulfur content in petroleum dispersive X-ray fluorescence method.
- [2] GOST R 52714-2007. Gasoline for automobiles. Determination of individual and group hydrocarbon composition by capillary gas chromatography.
- [3] GOST R EN 12177-2008. Liquid petroleum products. Petrol. Determination of benzene content by gas chromatography.
- [4] GOST R EN 13132-2008. Liquid petroleum products. Gasoline unleaded. Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography using a column switching.
- [5] GOST R 54323-2011. Gasoline for automobiles. Determination of N-methylaniline by capillary gas chromatography.

- [6] GOST R 52531-2006. Distillates oil. Chromatographic method for determination of methyl tertiary butyl ether.
- [7] GOST 29040-91. Petrol. Method of determining total content of benzene and aromatics.
- [8] ASTM D 5134-03. The standard method detailed analysis of naphtha, including n-nonane, using capillary gas chromatography.
- [9] ASTM D 6729-01. Standard Test Method for the individual components in fuels for spark ignition gas chromatography high-resolution 100-m capillary column.
- [10] ASTM D 4420-94. Petrol. Method of determining total content of benzene and aromatics.
- [11] ASTM D2887-08a. Standard Test Method for gasoline boiling range fractions by gas chromatography.
- [12] ASTM D 4815-94. The standard method for determination of MTBE, ETBE, TAME, CI-PE trespentanola alcohols and C1 to C4 in Gasoline by Gas Chromatography. Methods of measuring the mass fraction of water in the raw materials and products reforming.
- [13] ASTM D 3237-90. Determination of lead in gasoline by atomic absorption spectrometry.
- [14] Yashin Y.I. Gas chromatography / JI Yashin, EY Yashin, AJ Yashin. M.: TransLit, 2009. 528 p.
- [15] Martin M., Loheac J., Guiochon G. Chromatographia. 1972. 5. P. 33.
- [16] Chumakov Yu., Lopatenko S. Chromatographia, 1975. 8. P. 240.
- [17] Fisherman B.M. Analysis of oil and oil products. Moscow, 1962.
- [18] Ferreira L., Hitchcock D.B. A Comparison of hierarchical methods for clustering functional data. 2009.
- [19] Adams M.J. Chemometrics in Analytical Spectroscopy. 2nd edition. 2004. 114 p.
- [20] Varmuza K., Filzmoser P. Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics. 2009.

БАСТЫ КОМПОНЕНТ (РСА) ӘДІСІН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ БЕНЗИННІҢ КОМПОНЕНТТІК ҚҰРАМЫН ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

В. Э. Бернян, М. М. Елемесова, М. М. Сергазина, М. Б. Алимжанова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: бензин, РСА, газды хроматография, масс-спектрометрия.

Аннотация. Жыл сайын автокөлік бензинінің тұтынылуы өсіп келеді. Бензиннің көп мөлшерін қолдану қоршаған ортаның экологиялық жағдайына кері әсерін тигізуіне әкеледі, ол жану нәтижесінде түзілетін пайдаланылған газбен байланысты. Сонымен қатар, бензиндегі улы компоненттердің болуын көрсететін отынды бұрмалау жағдайлары көбейіп кетті. Бензиннің компоненттік құрамын және құрамындағы улы заттарды анықтау үшін заманауи зерттеу әдістеріне жүгіну міндетті.

Берілген мақала зерттеу әдістерінің ішіндегі тиімді және экспрессивті әдістерінің бірі масс-спектрометриялық детектрлі газды хроматографияға арналған. ГХ/МС-тің басты компонент (РСА) әдісімен үйлесімділігі бензиннің компоненттік құрамын тез және дәл анықтауға, сонымен қатар, алынған нәтижелерді айқын түрде көрсетуге және жүйелеуге мүмкіндік береді, бұл алынған мәліметтерді талдауды жеңілдетеді.

Поступила 29.01.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 36 – 41

PRODUCTION OF LIQUID SYNTHETIC HYDROCARBONS FROM SYNGAS OVER THE Co-CONTAINING POLYMETALLIC CATALYST

Y. Y. Nurmakhanov, G. Z. Yeligbayeva, S. S. Itkulova

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mails: yerzhan.nurmakhanov@gmail.com, sholpan.itkulova@gmail.com

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, Co-containing catalyst, syngas, liquid synthetic hydrocarbons.

Abstract. The performance of the 5%Co-M₁(9:1)-0.5%M₅/Al₂O₃ catalyst promoted with a metal – M₁ (VIII Group of Periodic Table) and rare earth element – M₅ was tested in a Fischer-Tropsch synthesis. The effect of temperature, pressure and gas hourly space velocity on the process using syngas with a ratio H₂/CO=2 were studied also the long-term experiment (duration > 50 hours) was carried out over the catalyst to determine its stability. The catalyst has shown significant activity and selectivity as well as stability in producing liquid synthetic hydrocarbons from syngas. The selectivity on C₅₊ fraction formation reaches 79.7% at degree of carbon oxide conversion is 92.5 under 230°C, P=1.0 MPa, GHSV=1500 h⁻¹.

УДК 542.941.7; 662; 546.73

ПРОИЗВОДСТВО ЖИДКИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА Co-СОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Е. Е. Нурмаханов, Г. Ж. Елигбаева, Ш. С. Иткулова

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

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, катализатор, синтез-газ, синтетические жидкие углеводороды.

Аннотация. В настоящей работе был изучен 5%Co-M₁(9:1)-0,5%M₅/Al₂O₃ катализатор, промотированный металлом VIII группы M₁ и редкоземельным элементом – M₅, в синтезе Фишера-Тропша (СФТ). Было изучено влияние температуры, давления и объемной скорости на процесс конверсии синтез-газа с отношением H₂/CO=2. Также было проведено длительное испытание катализатора (продолжительность > 50 часов) с целью определения стабильности его работы. Данный катализатор показал существенную активность и селективность, а также стабильность в производстве синтетических жидких углеводородов (СЖУ) из синтез-газа. Селективность образования C₅₊ фракции достигает 79,7% при степени конверсии оксида углерода 92,5% при следующих условиях проведения процесса: t=230°C, P=1,0 МПа, V₀=1500 ч⁻¹.

Введение. Синтез Фишера-Тропша рассматривается в настоящее время как один из главных альтернативных способов производства ультрачистых моторных топлив, оксигенатов и синтетических жидких углеводородов на базе не нефтяного сырья – синтез-газа, смеси СО и Н₂, получаемого конверсией природного газа, угля или биомассы/биогаза, получивших название GTL (gas-to-liquid), CTL (coal-to-liquid) и BTL (biomass-to-liquid) технологии соответственно [1-3]. Перспективность процесса определяется обширными запасами сырья для производства синтез-газа. Так,

запасы природного газа и угля на порядки выше запасов нефти, а биогаз относится к возобновляемым источникам сырья [4].

Синтез Фишера-Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию монооксида углерода, состоящую из стадий адсорбции CO, роста и обрыва цепи углеводородов [5, 6]:



Состав продуктов процесса зависит от природы катализатора и условий проведения синтеза, подразделяющегося по температуре проведения на высокотемпературный (300-350°C) и низкотемпературный (200-240°C) процессы [7-10]. Традиционно процесс осуществляется на гетерогенных Co-, Rh-, Ru-, Ni- или Fe-нанесенных катализаторах [11]. Ru является одним из самых активных металлов: катализатор на его основе не нуждается во введении промотора и позволяет проводить процесс при низкой температуре. Однако дороговизна металла и ограниченные запасы делают его неперспективным для применения в промышленном масштабе [12-14]. Никель, другой предлагаемый для СФТ металл, обладает высокой гидрирующей активностью и вследствие этого высокой селективностью к метанированию [15]. Экономически выгодными среди вышеназванных катализаторов для осуществления процесса является использование Co и Fe [16]. На железных катализаторах основными продуктами являются низкокипящие углеводороды (олефины) и спирты, но данные катализаторы благоприятствуют реакции водяного сдвига, следовательно желательное использование синтез-газа с низким отношением H₂/CO, также недостатком данных катализаторов является быстрая дезактивация по сравнению с кобальтовыми катализаторами. Co-содержащие катализаторы селективны по углеводородам нормального строения и не благоприятствуют реакции водяного сдвига, сырьем может служить синтез-газ с более высоким отношением H₂/CO [5, 17,18]. В качестве носителей широкое применение нашли Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ и ZrO₂ благодаря высокой удельной поверхности и механической прочности [17], промоторами могут служить металлы Pt, Pd, K, Na, Mn, улучшающие активность и селективность [19].

В настоящее время наметилась тенденция по осуществлению селективного синтеза Фишера-Тропша для производства линейных алканов C₁₁-C₁₈, изоалканов C₅-C₁₀, твердых парафинов [20], что ставит задачу разработки катализаторов, обладающих не только высокой активностью и стабильностью, но и селективностью по определенным продуктам.

Целями данного исследования являлись синтез и изучение активности и селективности нового полиметаллического Co-содержащего катализатора 5%Co-M₁(9:1)-0,5%M₅/Al₂O₃, промотированного добавками переходного и редкоземельного металлов – M₁ и M₅ соответственно в синтезе Фишера-Тропша и определение оптимальных условий проведения процесса.

Экспериментальная часть

В синтезе Фишера-Тропша был испытан 5%(Co-M₁)-0,5%M₅/Al₂O₃ катализатор, промотированный добавкой РЗЭ – M₅ (0,5 мас.%). Для проведения процесса была приготовлена и использована модельная смесь газов с соотношением H₂/CO=2. Процесс проводили в проточной установке под повышенным давлением, которое варьировалось в пределах 0,5-1,0 МПа, в температурном интервале 190-235°C и изменении объемной скорости (V_o) от 1500 до 3000 ч⁻¹ на катализаторе с размером зерен 3-5 мм, насыпной объем которого составил 6 мл. Продолжительность опыта составляла 3-12 часов. Продолжительность непрерывного тестирования катализатора составила 51 час.

Анализ исходных и конечных газообразных продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии (хроматографы “Chrom-5”, ЛХМ-80, Газохром-Хроматэк-2000 с детекторами – ДИП и ДТП) в режиме “on-line”. Жидкие продукты реакции собирались в охлаждаемой ловушке-сепараторе. После эксперимента производилось разделение водного и органического слоев. После чего определялся выход углеводородной фракции, плотность и пр. Состав углеводородной фракции и водного слоя определялся с помощью газовой хроматографии (детектор – ДИП).

Конверсию оксида углерода (X_{CO}) рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{CO}} = \left(1 - \frac{[\text{CO}]_{\text{к}}}{[\text{CO}]_{\text{н}}}\right) \cdot g \cdot 100\% , \quad (2)$$

где $[CO]_H$ и $[CO]_K$ – концентрация оксида углерода в исходных и конечных продуктах реакции соответственно; g – коэффициент, учитывающий изменение объема в ходе реакции, определяемый по формуле:

$$g = \frac{[Ar]_H}{[Ar]_K}, \quad (3)$$

где $[Ar]_H$ и $[Ar]_K$ – концентрация аргона в исходных и конечных продуктах реакции соответственно.

Селективность по индивидуальным углеводородам рассчитывали по формуле:

$$S_{C_n} = \frac{n \cdot \nu(C_n)}{\nu(CO)} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где n – количество атомов углерода в углеводородах; $\nu(C_n)$ – количество углеводорода с n -атомами углерода, моль; $\nu(CO)$ – количество оксида углерода, ушедшее на реакцию, моль.

Селективность по CO_2 (S_{CO_2}) рассчитывали по формуле:

$$S_{CO_2} = \frac{\nu(CO_2)}{\nu(CO)} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где $\nu(CO_2)$ – количество диоксида углерода, моль.

Результаты и обсуждение

Было изучено влияние температуры на процесс гидрирования оксида углерода на $5\%(Co-M_1)-0,5\%M_5/Al_2O_3$ катализаторе при следующих условиях: $H_2/CO=2$, $P=1,0$ МПа и $V_0=1500$ ч⁻¹. Процесс был изучен в интервале температур 190-235°C, являющегося оптимальным для кобальтовых катализаторов. С увеличением температуры от 190 до 235°C конверсия CO непрерывно растет от 12,3 до 93,6% (таблица 1). Продуктами реакции являются газообразные C_1-C_4 -углеводороды, фракция жидких углеводородов C_{5+} , а также диоксид углерода, выход которых изменяется в зависимости от температуры.

Стоит отметить, что на данном катализаторе селективности по метану и диоксиду углерода достаточно низкие – 1,8-4,5 и 0,5-6,1% соответственно в области температур 190-230°C.

Таблица 1 – Влияние температуры на процесс гидрирования CO на $Co-M_1-0,5\%M_5/Al_2O_3$ катализаторе при $H_2/CO=2$, $P=1,0$ МПа и $V_0=1500$ ч⁻¹

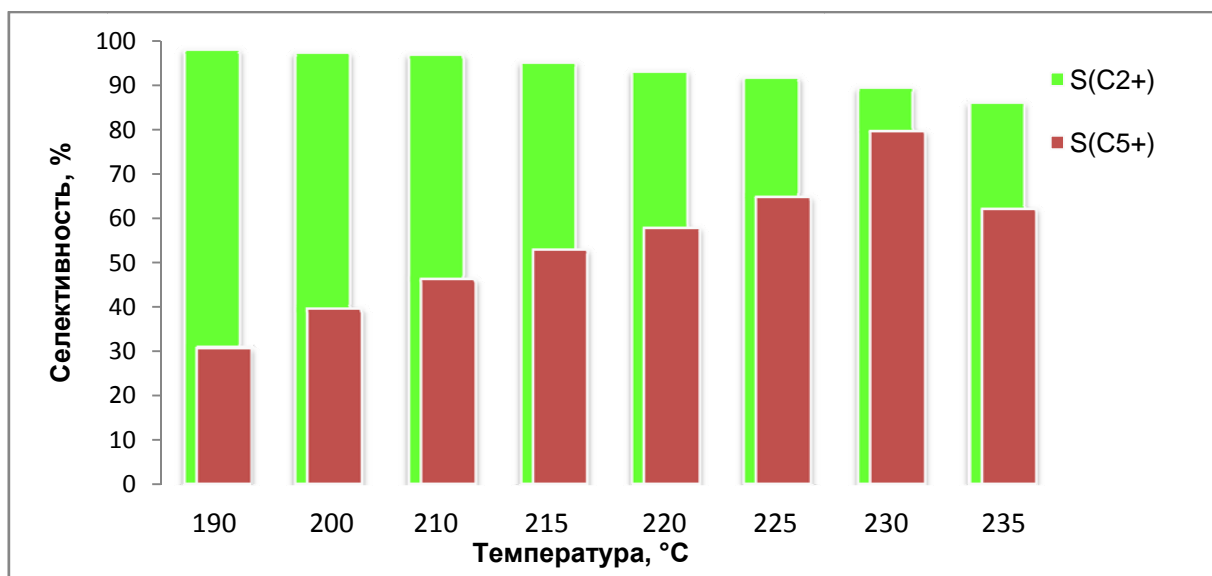
t, °C	X _{CO} , %	Селективность по продуктам, S, %			
		CH ₄	CO ₂	∑C ₂ -C ₄	C ₅₊
190	12,3	1,8	0,5	67,0	30,7
200	30,4	2,0	0,7	57,7	39,6
210	57,6	2,2	1,0	50,7	46,1
215	62,8	2,7	2,2	42,3	52,8
220	68,4	3,7	3,2	35,4	57,7
225	72,0	4,0	4,4	27,0	64,6
230	92,5	4,5	6,1	9,7	79,7
235	93,6	7,4	6,6	23,9	62,1

С ростом температуры выходы метана и диоксида углерода растут (таблица 1). При температуре 190°C селективность по метану составляет 1,8%, а при температуре 235°C $S_{CH_4}=7,4\%$. Селективность по диоксиду углерода растет от 0,5 до 6,6% в интервале температур 190-235 °C.

Основным продуктом гидрирования оксида углерода на катализаторе $5\%(Co-M_1)-0,5\%M_5/Al_2O_3$ является узкая фракция C_{5+} углеводородов, выход которой составляет 30,7-79,7% в зависимости от температуры ($H_2/CO=2$, $P=1,0$ МПа и $V_0=1500$ ч⁻¹). Максимальный выход фракции C_{5+} наблюдается при 230°C: $S_{C_{5+}}=79,7\%$. С дальнейшим подъемом температуры селективность по C_{5+} падает до 62,1%, при этом растут выходы метана, диоксида углерода (таблица 1).

Выход газообразных C_2 - C_4 углеводородов с увеличением температуры от 190 до 230°C уменьшается от 67,0 до 9,7%. Дальнейший рост температуры приводит к увеличению образования C_2 - C_4 углеводородов, так при 235°C селективность их образования равна 23,9%.

На рисунке сопоставлены данные по селективности образования C_{2+} , включающей в себя и фракцию жидких углеводородов, и селективность по C_{5+} в отдельности, полученные при различных температурах (190-235°C). Так, при 190°C общий выход углеводородов C_{2+} составляет 97,7%, в том числе 30,7% приходится на C_{5+} углеводороды. С ростом температуры от 200 до 230°C наблюдается увеличение содержания фракции C_2 - C_4 углеводородов, в то время как общий выход фракции C_{2+} падает от 97,3 до 89,4% за счет роста образования метана и диоксида углерода.



Влияние температуры на селективность образования C_{2+} и C_{5+} фракций в процессе гидрирования оксида углерода на 5%(Co-M₁)-0,5%M₅/Al₂O₃ катализаторе при H₂/CO=2, P=1,0 МПа и V₀=1500 ч⁻¹

На 5%(Co-M₁)-0,5%M₅/Al₂O₃ катализаторе было изучено влияние *объемной скорости* на процесс образования СЖУ при использовании синтез-газа с отношением H₂/CO=2, P=1,0 МПа и t=225°C. Было выявлено, что повышение объемной скорости ведет к уменьшению степени конверсии монооксида углерода (таблица 2). При V₀=1500 ч⁻¹ конверсия СО равна 72,0%, а при 2000 ч⁻¹ она несколько снижается до 69,2%, что связано с уменьшением времени контакта реагентов с поверхностью катализатора.

Таблица 2 – Влияние объемной скорости на процесс гидрирования СО на 5%(Co-M₁)-0,5%M₅/Al₂O₃ катализаторе при H₂/CO=2, P=1,0 МПа и t=225°C

V ₀ , ч ⁻¹	t, °C	X _{CO} , %	Селективность образования продуктов, %			
			S _{CH₄}	S _{CO₂}	S _{C₂₊}	S _{C₅₊}
1500	225	72,0	4,0	4,4	91,6	64,6
2000	225	69,2	3,6	3,7	92,7	62,7
3000	250	69,4	6,9	8,1	85,0	58,4

Селективность по образованию CH₄ и CO₂ незначительно снижается с увеличением объемной скорости от 1500 до 2000 ч⁻¹ (таблица 2). Так, при объемной скорости равной 1500 ч⁻¹ селективности по метану и диоксиду углерода равны 4,0 и 4,4%. При росте объемной скорости селективность по CH₄ равна 3,6, а по CO₂ – 3,7%. Селективности по C_{2+} и C_{5+} фракциям с увеличением объемной скорости изменяются различным образом. Так, селективность по образованию в целом C_{2+} фракции, включающей и фракцию C_{5+} , растет от 91,6 до 92,7%, а по C_{5+} снижается от 64,6 до 62,7% (таблица 2).

Увеличение объемной скорости вызывает падение степени конверсии монооксида углерода, незначительному снижению выхода метана и диоксида углерода, образование углеводородов C_{2+} практически не меняется. При объемной скорости 3000 ч^{-1} для достижения того же значения степени конверсии CO, что и при $V_0=2000 \text{ ч}^{-1}$ необходимо увеличение температуры процесса до 250°C (таблица 2). Подъем температуры приводит к усилению метанизации и росту выхода диоксида углерода.

Также на синтезированном катализаторе было изучено влияние давления на процесс Фишера-Тропша. Известно, что давление оказывает положительный эффект на протекание СФТ, поскольку реакция идет с уменьшением объема. Снижение давления от 1,0 до 0,5 МПа при $t=250^\circ\text{C}$ и объемной скорости 3000 ч^{-1} ведет к снижению конверсии CO от 69,4 до 56,8%, выхода СЖУ от 58,4 до 38,9% и соответственно росту образования метана, диоксида углерода и газообразных углеводородов (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние давления на процесс гидрирования оксида углерода на $5\%(\text{Co-M}_1)\text{-}0,5\%\text{M}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $V_0=3000 \text{ ч}^{-1}$, $t=250^\circ\text{C}$

P, МПа	X _{CO} , %	Селективность образования продуктов, %			
		S _{CH₄}	S _{CO₂}	S _{C₂₊}	S _{C₅₊}
0,5	56,8	5,2	5,9	88,9	38,9
1,0	69,4	6,9	8,1	85,0	58,4

Данный катализатор был непрерывно длительно испытан в течение 51 часов и не показал снижения активности и селективности в процессе производства СЖУ из синтез-газа состава $\text{H}_2/\text{CO}=2$ при $t=230^\circ\text{C}$, $P=1,0$ МПа и объемной скорости – 1500 ч^{-1} . В этих условиях конверсия оксида углерода составила в среднем 92,5%, а селективность по СЖУ – 79,7%.

Выводы. Разработанный многокомпонентный Со-содержащий катализатор, промотированный добавкой РЗЭ, является высокоэффективным в процессе производства жидких синтетических углеводородов из синтез-газа. Катализатор не потерял свою активность при непрерывном испытании в течение 51 часа. Выход и состав продуктов сильно зависит от параметров процесса. Оптимальными условиями получения СЖУ по методу Фишера-Тропша на данном катализаторе являются: $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $t=230^\circ\text{C}$, $P=1,0$ МПа и объемная скорость – 1500 ч^{-1} , при которых достигаются конверсия оксида углерода $X_{\text{CO}}=92,5\%$, а выход СЖУ составляет $153,3 \text{ г с } 1 \text{ м}^3 \text{ синтез-газа при н.у.}$ ($153,3 \text{ г/нм}^3$).

Авторы выражают благодарность МОН РК за финансовую поддержку работы, выполненной по проекту 0075ПЦФ-15.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nurunnabi M., Turn S.Q. Characterization of Ru/Q10 catalysts containing Zr or Mn and their activity for Fischer-Tropsch synthesis // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 138. – P. 490-499.
- [2] Ojeda M., Nabar R., Nilekar A.U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis // Journal of Catalysis. – 2010. – Vol. 272. – P. 287-297.
- [3] Arzamendi G., Dieguez P.M., Montes M., Odriozola J.A., Falabella Sousa-Aguiar E., Gandia L.M. Computational fluid dynamics study of heat transfer in a microchannel reactor for low temperature Fisher-Tropsch synthesis // Chemical Engineering Journal. – 2010. – Vol. 160. – P. 915-922.
- [4] Hinchiranan S., Zhang Y., Nagamori S., Vitasant T., Tsubaki N. TiO₂ promoted Co/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Fuel Processing Technology. – 2008. – Vol. 89. – P. 455-459.
- [5] Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Applied Catalysis A: General. – 1997. – Vol. 161. – P. 59-78.
- [6] Huang X., Roberts C.B. Selective Fischer-Tropsch synthesis over an Al₂O₃ supported cobalt catalyst in supercritical hexane // Fuel Processing Technology. – 2003. – Vol. 83. – P. 81-99.
- [7] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107. – P. 1692-1744.
- [8] Steynberg A.P., Dry M.E., Davis B.H., Breman B.B. Fischer-Tropsch reactors // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2004. – Vol. 152. – P. 64-195.
- [9] Schulz H. Major and minor reactions in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts // Topics in Catalysis. – 2003. – Vol. 26. – P. 73-85.

- [10] R.M. de Deugd, Kapteijn F., Moulijn J.A. Trends in Fischer-Tropsch reactor technology – opportunities for structured reactors // Topics in Catalysis. – 2003. – Vol. 26. – P. 29-39.
- [11] Dry M.E. FT catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2004. – Vol. 152. – P. 533-600.
- [12] Carballo J.M.G., Yang J., Holmen A., Garcia-Rodriguez S., Rojas S., Ojeda M., Fierro J.L.G. Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer-Tropsch synthesis // Journal of Catalysis. – 2011. – Vol. 284. – P. 102-108.
- [13] Li Y.P., Wang T.J., Wu C.Z., Qin X.X., Tsubaki N. Effect of ruthenium addition to Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts on Fischer-Tropsch synthesis of gasoline-range hydrocarbons // Catalysis Communications. – 2009. – Vol. 10. – P. 1868-1874.
- [14] Nurunnabi M., Hanaoka T., Miyazawa T., Hirata S., Sakanishi K. Fisher-Tropsch synthesis on Ru/Mn/Al₂O₃ catalyst in a BTL plant operation using woody biomass // Journal of Japan Institute of Energy. – 2011. – Vol. 90. – P. 972-976.
- [15] Schulz H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis // Applied Catalysis A: General. – 1999. – Vol. 186. – P. 3-12.
- [16] Davis B.H. Fischer-Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities // Topics in Catalysis. – 2005. – Vol. 32. – P. 143-168.
- [17] Jahangiri H., Bennet J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S. A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syngas // Catalysis, Science and Technology. – 2014. – Vol. 4. – P. 2210-2229.
- [18] Myrstad R., Eri S., Pfeifer P., Rytter E., Holmen A. Fischer-Tropsch synthesis in a microstructured reactor // Catalysis Today. – 2009. – Vol. S147. – P. 301-304.
- [19] Feyzi M., Irandoust M., Mirzaei A.A. Effects of promoters and calcination conditions on the catalytic performance of iron-manganese catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92. – P. 1136-1143.
- [20] Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44. – С. 43-56.

REFERENCES

- [1] Nurunnabi M., Turn S.Q. Fuel Processing Technology 138 (2015) 490-499.
- [2] Ojeda M., Nabar R., Nilekar A.U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. Journal of Catalysis 272 (2010) 287-297.
- [3] Arzamendi G., Dieguez P.M., Montes M., Odriozola J.A., Falabella Sousa-Aguar E., Gandia L.M. Chemical Engineering Journal 160 (2010) 915-922.
- [4] Hinchiranan S., Zhang Y., Nagamori S., Vitidsant T., Tsubaki N. Fuel Processing Technology 89 (2008) 455-459.
- [5] Iglesia E. Applied Catalysis A: General 161 (1997) 59-78.
- [6] Huang X., Roberts C.B. Fuel Processing Technology 83 (2003) 81-99.
- [7] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Chemical Reviews 107 (2007) 1692-1744.
- [8] Steynberg A.P., Dry M.E., Davis B.H., Breman B.B. Studies in Surface Science and Catalysis 152 (2004) 64-195.
- [9] Schulz H. Topics in Catalysis 26 (2003) 73-85.
- [10] R.M. de Deugd, Kapteijn F., Moulijn J.A. Topics in Catalysis 26 (2003) 29-39.
- [11] Dry M.E. Studies in Surface Science and Catalysis 152 (2004) 533-600.
- [12] Carballo J.M.G., Yang J., Holmen A., Garcia-Rodriguez S., Rojas S., Ojeda M., Fierro J.L.G. Journal of Catalysis 284 (2011) 102-108.
- [13] Li Y.P., Wang T.J., Wu C.Z., Qin X.X., Tsubaki N. Catalysis Communications 10 (2009) 1868-1874.
- [14] Nurunnabi M., Hanaoka T., Miyazawa T., Hirata S., Sakanishi K. Journal of Japan Institute of Energy 90 (2011) 972-976.
- [15] Schulz H. Applied Catalysis A: General 186 (1999) 3-12.
- [16] Davis B.H. Topics in Catalysis 32 (2005) 143-168
- [17] Jahangiri H., Bennet J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S. Catalysis, Science and Technology 4 (2014) 2210-2229.
- [18] Myrstad R., Eri S., Pfeifer P., Rytter E., Holmen A. Catalysis Today S147 (2009) 301-304.
- [19] Feyzi M., Irandoust M., Mirzaei A.A. Fuel Processing Technology 92 (2011) 1136-1143.
- [20] Lapidus A.L., Krylova A.Yu. Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal 44 (2000) 43-56 (in Russ.).

Со-ҚҰРАЙТЫН ПОЛИМЕТАЛДЫ КАТАЛИЗАТОРДА СИНТЕЗ-ГАЗДАН СИНТЕТИКАЛЫҚ СҰЙЫҚ КӨМІРСҮТЕКТЕРДІ ӨНДІРУ

Е. Е. Нұрмақанов, Г. Ж. Елигбаева, Ш. С. Итқұлова

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

Түйін сөздер: Фишер-Тропш синтезі, катализатор, синтез-газ, синтетикалық сұйық көмірсутектерді.

Аннотация. Жұмыста М₁ VIII топ металымен және М₂ сирек жер элементімен промоторленген 5%Со-М₁(9:1)-0,5%М₆/Al₂O₃ катализаторы Фишер-Тропш синтезінде зерттелген болатын. Н₂/СО=2 қатынастағы синтез-газ конверсиясының процесіне температураның, қысымның және көлемдік жылдамдықтың әсері зерттелген болатын. Сондай-ақ катализатордың тұрақтылығын анықтау мақсатында оның ұзақ уақыт тексерілуі (ұзақтылығы > 50 сағат) жүргізілген болатын. Берілген катализатор елеулі белсенділікті және талғамдылықты, сонымен қатар синтез-газдан синтетикалық сұйық көмірсутектерді (ССК) алу өндірісінде тұрақтылықты көрсетті. t=230°C, P=1,0 МПа, V₀=1500 ч⁻¹ процесі өткізу жағдайында көміртек оксидінің 92,5% конверсия дәрежесі кезінде С₅₊ фракциясының түзілу талғамдылығы 79,7% -ға жетеді.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 42 – 47

STUDY OF SORPTION OF TRANSIENT METAL IONS BY A NEW MACROPOROUS ION-EXCHANGER

T. B. Kovrigina

A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: kovriginat@mail.ru

Key words: transient metal ions, anionite, sorption capacity, sorption isotherms, kinetic curves, extraction degree.

Abstract. Sorption and kinetic properties of macroporous ion-exchanger based on glycidyl-derivative of monoethanolamine vinyl ether, allyl glycidyl ether and polyethyleneimine in relation to transient metal ions have been studied under static conditions from model sulphate solutions. Electron microscopy data have shown that the anionite has a developed fold surface, with a great number of macropores ranging in size from 0,985 to 8,677 nm. Sorption properties of the new anionite has been studied in relation to copper (II), nickel (II), cobalt (II) and zinc (II) ions, whose initial and equilibrium concentrations have been determined by the method of classical polarography. Sorption of copper, nickel, cobalt and zinc ions has been studied under static condition with the sorbent:solution ratio equal to 1:400, at the room temperature of $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, varying the concentration of metals in the sulphate solutions from 0,2 up to 2,6 g/l and their acidity in the pH limits from 0,8 up to 6,1 by adding 0,1 of normal H_2SO_4 solution. The duration of the contact of the sorbent and solutions is from 30 min to 7 days. It has been found that its sorption capacity under optimum conditions attains the following values: for Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Co^{2+} ions – 705,2; 598,8; 536,4 and 436,0 mg/g, respectively.

УДК 661.183.1:669(33+53+243+253)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НОВЫМ МАКРОПОРИСТЫМ ИОНИТОМ

T. B. Kovrigina

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

Ключевые слова: ионы переходных металлов, анионит, сорбционная емкость, изотермы сорбции, кинетические кривые, степень извлечения.

Аннотация. В статических условиях из модельных сульфатных растворов изучены сорбционные и кинетические свойства макропористого ионита на основе глицидилпроизводного винилового эфира моноэтаноламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленimina по отношению к ионам переходных металлов. Данные электронной микроскопии показали, что анионит имеет развитую складчатую поверхность, пронизанную множеством макропор, размеры которых колеблются в пределах от 0,985 до 8,677 мкм. Исследованы сорбционные свойства нового анионита по отношению к ионам меди (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II), исходные и равновесные концентрации которых определяли методом классической полярографии. Сорбцию ионов меди, никеля, кобальта и цинка изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1:400, комнатной температуре $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, варьируя концентрацию металлов в растворах сульфатов от 0,2 до 2,6 г/л и их кислотность в пределах pH от 0,8 до 6,1 добавлением 0,1 н раствора H_2SO_4 . Продолжительность контакта сорбента с растворами составляет от 30 мин до 7 сут. Найдено, что его сорбционная емкость при оптимальных условиях достигает следующих значений: для ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} – 705,2; 598,8; 536,4 и 436,0 мг/г, соответственно.

Проблема очистки производственных сточных вод, начиная со второй половины XX века, является актуальной для всех стран мира. Одними из основных загрязнителей являются ионы цветных металлов, поступающие со сточными водами цехов различных предприятий добывающей и перерабатывающей промышленности. Накопление таких металлов является серьезной проблемой, поскольку реагентные методы не обеспечивают необходимой степени их извлечения из сточных вод, а существующее разнообразие физико-химических методов не всегда отвечает требованиям экологической безопасности и экономической эффективности [1, 2].

В настоящее время одним из перспективных направлений получения ионообменных материалов является применение реакционноспособных мономеров, содержащих в своем составе функциональные группы с одинаковой реакционной способностью [3, 4]. Использование их в качестве исходных продуктов позволяет проводить реакцию в мягких условиях, регулировать состав и свойства полиэлектролитов, тем самым, увеличивая их термическую и химическую устойчивость. Однако многие промышленные анионообменники, полученные на основе эписхлоргидрина (ЭХГ) (такие как АН-31, ЭДЭ-10П, АВ-16 и т.д.) с различными аминами отличаются низкой механической, термической и химической устойчивостью, что значительно влияет на продолжительность их применения и возможность работы в агрессивных средах. Поэтому актуальной задачей является получение новых сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью с возможностью эффективной регенерации и обладающих значительной долговечностью.

Целью данной работы является изучение извлекающей способности анионита на основе глицидилпроизводного винилового эфира моноэтаноламина (ДГЭ ВЭМЭА), аллилглицидилового эфира (АГЭ) и полиэтиленimina (ПЭИ) по ионам переходных металлов из модельных растворов.

Экспериментальная часть

Ионит на основе ДГЭ ВЭМЭА : АГЭ и ПЭИ синтезировали методом поликонденсации при массовом соотношении равном 1:1:2,5 соответственно, температуре 75°C и продолжительности 2 ч, с последующим отверждением реакционной массы при температуре 110°C в течение 48 ч. Затем ее измельчали и получали анионит с размерами частиц 0,5-1,0 мм. Методом потенциометрического титрования найдено, что полученный сорбент в ОН-форме является слабоосновным. Статическая обменная емкость анионита по 0,1 н раствору HCl составляет 14,7 мг-экв/г.

Сорбцию ионов меди, никеля, кобальта и цинка изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1:400, комнатной температуре $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, варьируя концентрацию металлов в растворах сульфатов от 0,2 до 2,6 г/л и их кислотность в пределах pH от 0,8 до 6,1 добавлением 0,1 н раствора H_2SO_4 . Продолжительность контакта сорбента с растворами составляет от 30 мин до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали следующие соли: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 н раствора H_2SO_4 по волнам восстановления Cu^{2+} ($E_{1/2} = -0,16$ В), Ni^{2+} ($E_{1/2} = -1,12$ В), Co^{2+} ($E_{1/2} = -1,36$ В) и Zn^{2+} ($E_{1/2} = -1,02$ В). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Структуру поверхности анионита исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем микроскопе JSM 6510LA фирмы JEOL (Япония) при разрешающей способности микроскопа $30 \text{ \AA} \cdot \text{см}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Авторами [5] синтезированы аниониты и по стандартным методикам определена влажность (W, %), статическая обменная емкость (СОЕ, мг-экв/г) и удельный объем и/или набухаемость ($V_{\text{уд}}$, мл/г) ионитов. Результаты исследований приведены в таблице.

Физико-химические свойства синтезированных анионитов

Содержание ДГЭ ВЭМЭА : АГЭ : ПЭИ, мас.ч.	СОЕ, мг-экв/г	W, %	V _{уд} , мл/г	Содержание азота, %
1,0 : 1,0 : 1,0	4,5	68,9	3,7	6,3
1,0 : 1,0 : 2,0	10,2	73,4	6,7	15,1
1,0 : 1,0 : 2,5	14,7	88,1	18,4	20,6

Методом электронной микроскопии было установлено, что полученный анионит имеет развитую складчатую поверхность, пронизанную множеством макропор, размеры которых колеблются в широких пределах от 0,985 до 8,677 мкм.

На рисунке 1 представлены изотермы сорбции ионов меди, кобальта никеля и цинка.

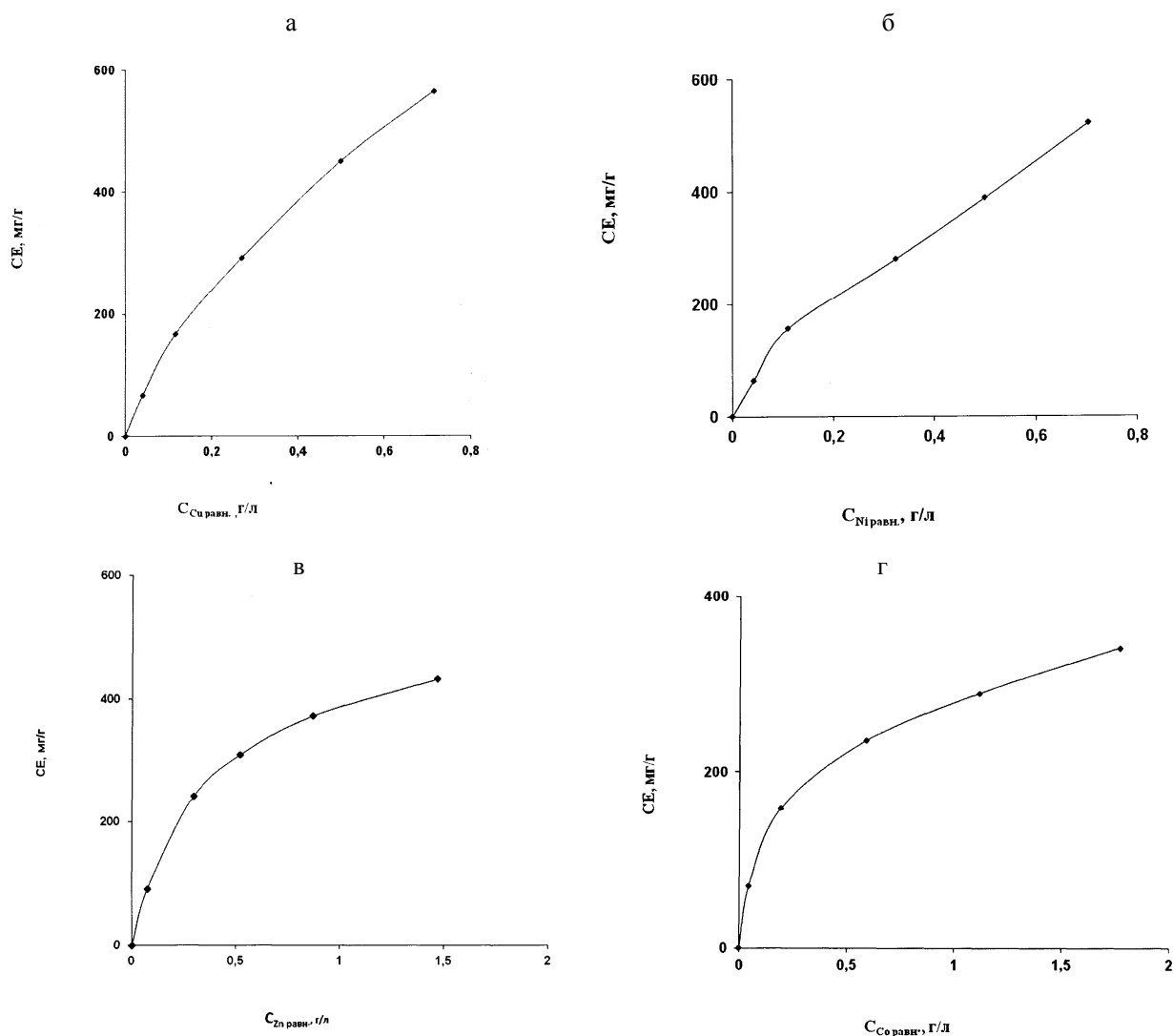


Рисунок 1 –Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} (а), Ni^{2+} (б), Zn^{2+} (в) и Co^{2+} (г) Продолжительность контакта 7 сут.

Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} полученным анионитом (рисунок 1 а) показывает, что увеличение концентрации растворов CuSO_4 приводит к возрастанию СЕ. При их извлечении из раствора, содержащего 2,1 г/л меди, емкость достигает значения 565,6 мг/г.

Наклон изотермы сорбции ионов Ni^{2+} синтезированным анионитом (рисунок 1 б) свидетельствует о том, что он обладает довольно высокой избирательностью по отношению к ионам Ni^{2+} .

Из рисунка 1 в видно, что с повышением концентрации растворов $ZnSO_4$ СЕ анионита возрастает, достигая наибольшего значения 433,2 мг/г при извлечении из раствора, содержащего 2,55 г/л цинка.

В случае сорбции кобальта (рисунок 1 г) установлено, что повышение его концентрации в растворах приводит к значительному увеличению СЕ анионита.

Влияние кислотности раствора на извлечение ионов различных металлов представлено на рисунке 2 (C_{Me} , г/л: Cu – 2,1; Ni – 1,8; Zn – 2,24; Co – 2,8).

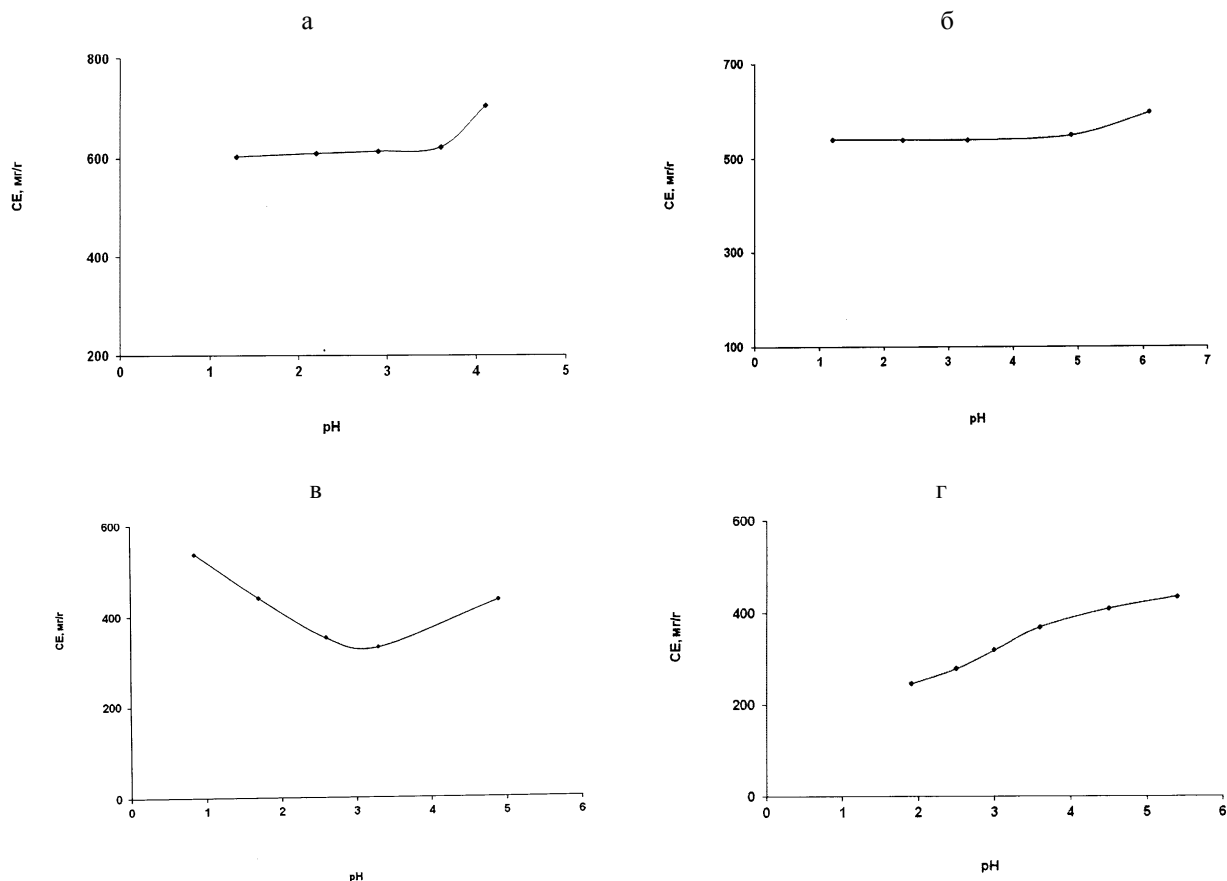


Рисунок 2 – Зависимость СЕ анионита по отношению к ионам Cu^{2+} (а), Ni^{2+} (б), Zn^{2+} (в) и Co^{2+} (г) от кислотности растворов. Продолжительность контакта 7 сут.

При извлечении ионов меди СЕ ионита при уменьшении pH от 4,1 до 1,3 снижается всего лишь в 1,2 раза (рисунок 2 а). Следует отметить, что в интервале pH 1,3-3,6 кислотность раствора не оказывает существенного влияния на сорбцию ионов Cu^{2+} . Повышение pH до 4,1 приводит к значительному увеличению СЕ с 603,6-622,4 до 705,2 мг/г.

Из рисунка 2 б видно, что кислотность растворов $NiSO_4$ в интервале pH 1,2-4,9 практически не оказывает влияния на сорбцию ионов Ni^{2+} . Дальнейшее увеличение pH до 6,1 приводит к повышению СЕ ионита по ионам Ni^{2+} до 598,8 мг/г.

В случае сорбции ионов цинка (рисунок 2 в) установлено, что максимальные значения СЕ анионита 536,4 и 433,2 мг/г наблюдаются при pH 0,85 и 4,9. Появление двух максимумов на кривой обусловлено, по-видимому, образованием, двух типов комплексов с различной устойчивостью.

Зависимость СЕ ионита от кислотности растворов $CoSO_4$ (рисунок 2 г) показывает, что максимальная сорбционная способность (436,0 мг/г) наблюдается при pH 5,4. При снижении pH до 1,9 СЕ анионита уменьшается до 247,6 мг/г.

Для создания эффективных высокопроизводительных сорбционных процессов требуется детальное изучение равновесных и кинетических свойств ионитов. Из кинетической кривой сорбции ионов Cu^{2+} (рисунок 3 а) видно, что уже за 30 мин его СЕ достигает 565,6 мг/г ($C_{Cu} = 2,1$ г/л,

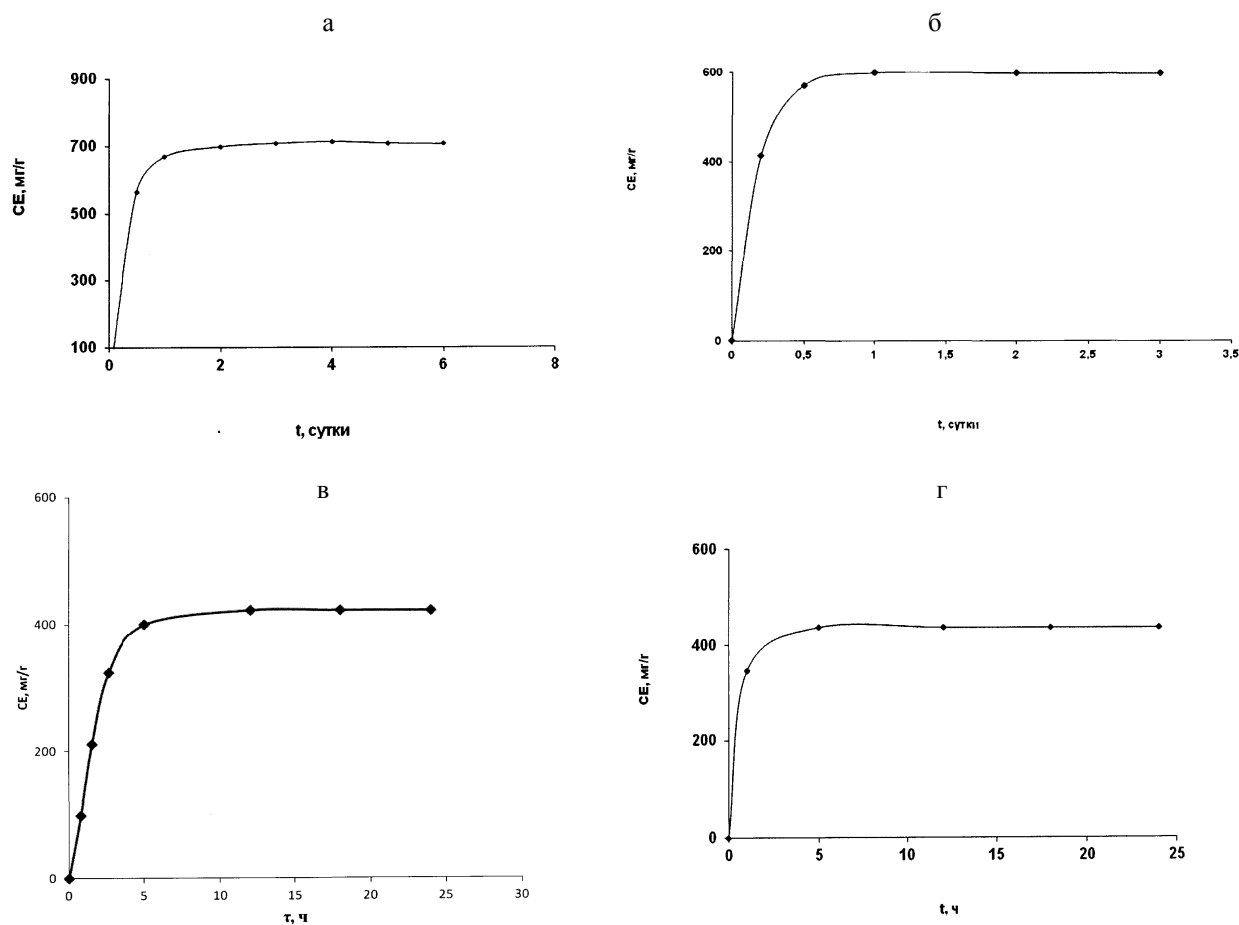


Рисунок 3 – Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} (а), Ni^{2+} (б), Zn^{2+} (в) и Co^{2+} (г)

pH 4,1). Полное равновесное состояние при pH 4,1 между ним и раствором CuSO_4 содержащим 2,1 г/л меди, устанавливается за 2 сут. При этом СЕ анионита составляет 705,2 мг/г, а степень извлечения ионов Cu^{2+} – 84,7%.

Ход кинетической кривой извлечения ионов Ni^{2+} (рисунок 3 б) свидетельствует о том, что равновесное состояние между ионитом и раствором NiSO_4 ($C_{\text{Ni}} = 1,8$ г/л, pH 6,1) устанавливается за 24 ч. Необходимо отметить, что уже через 1 ч СЕ ионита достигает 551,6 мг/г. Степень извлечения ионов Ni^{2+} за 1 и 24 ч составляет соответственно 78,3 и 85,0 %.

Время установления сорбционного равновесия в гетерофазной системе ионит – водный раствор ZnSO_4 (рисунок 3 в) составляет 5 ч ($C_{\text{Zn}} = 2,55$ г/л, pH 4,9), а в системе ионит – CoSO_4 ($C_{\text{Co}} = 2,8$ г/л) равновесное состояние при pH 5,4 устанавливается за 1 ч.

Таким образом, полученный новый анионит обладает высокими сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к ионам переходных металлов и его перспективно использовать для эффективного их извлечения из технологических растворов гидрометаллургического производства.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Leštan D., Luo Chun-ling, Li Xiang-dong. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review // Environ. Pollut. – 2008. – Vol. 153, N 1. – P. 3-13.
- [2] Dermont G., Bergeron M., Mercier G., M. Richer-Laf'l'èche. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications // J. Hazard Mater. – 2007. – Vol. 152. – P. 1-31.

[3] Valverde J.L., De Lucas A., Carmona M., Gonzalez M., Rodriguez J.F. Equilibrium data of the exchange of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions for H^+ on the cationic exchange Lewatit TP-207 // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2004. – Vol. 79, N 12. – P. 1371-1375.

[4] Gode Fethiye, Pehlivan Erol. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins // J. Hazardous Mater. – 2005. – Vol. 119, N 1-3. – P. 175-182.

[5] Инновационный патент 26902 РК. Анионит на основе винилового эфира моноэтаноламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленimina / Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Хакиболотова К.Х., Серикбаева К.Т., Никитина А.И. опубл. 15.05.13, Бюл. №5.

REFERENCES

[1] Leštan D., Luo Chun-ling, Li Xiang-dong. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review // Environ. Pollut. 2008. Vol. 153, N 1. P. 3-13.

[2] Dermont G, Bergeron M., Mercier G., M. Richer-Laf`eche. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications // J. Hazard Mater. 2007. Vol. 152. P. 1-31.

[3] Valverde J.L., De Lucas A., Carmona M., Gonzalez M., Rodriguez J.F. Equilibrium data of the exchange of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions for H^+ on the cationic exchange Lewatit TP-207 // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 2004. Vol. 79, № 12. P. 1371-1375.

[4] Gode Fethiye, Pehlivan Erol. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins // J. Hazardous Mater. 2005. Vol. 119, N 1-3. P. 175-182.

[5] Innovacionnyj patent 26902 RK. Anionit na osnove vinilovogo jefira monojetanolamina, allilglicidilovogo jefira i polijetilenimina / Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Hakimbolatova K.H., Serikbaeva K.T., Nikitina A.I. opubl. 15.05.13, Bjul. №5.

ӨТПЕЛІ ИОНДАРДЫ ЖАҢА МАКРОПОРЛЫ ИОНИТПЕН СОРБЦИЯЛАУЫН ЗЕРТТЕУ

Т. В. Ковригина

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

Түйін сөздер: өтпелі металдардың иондары, анионит, сорбциялық сыйымдылығы, кескін сорбциясы, кинетикалық қисық сызығы, сіңіп алу дәрежесі.

Аннотация. Өтпелі металдар иондарына қатысты, моноэтаноламиннің винил эфирнің глицидилтуындысы, аллилглицидил эфир және полиэтиленимин негізіндегі макропорлы иониттің статикалық жағдайдағы модельдік сульфатты ерітінділердегі сорбциялық және кинетикалық қасиеттері зерттелген. Алынған аниониттердің электронды микроскопия әдісіндегі деректер, дамыған бөртпелі бетті, іші көп саңылаулы, өлшемдері 0,985 -8,677 мкм аралығында жатқаны көрсетті. Жаңа аниониттың сорбциялық қасиеттері мыс (II), никель (II), кобальт (II) және цинк (II) металлдары зерттелінді. Алғашқы және соңғы концентрацияларын классикалық полярография әдісімен анықтады. Мыс, никель, кобальт және цинк сорбциясын статикалық жағдайларында сорбент : ерітінді, 1:400 тең, қатынасында $20 \pm 2^\circ\text{C}$ температурасында, сульфат ерітінділерінің концентрацияларын өзгертіп 0,2-2,6 г/л аралығында ерітінділердің қышқылдығын 0,8-ден 6,1 H_2SO_4 0,1 н өзгертерді. Сорбент ерітінділеінің контакт ұзақтығы 30 мин. 7 тәулікке дейін. Оптималды жағдайдағы сорбциялық сыйымдылығы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} және Co^{2+} – 705,2; 598,8; 536,4 және 436,0 мг/г табылды.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 48 – 56

DEVELOPMENT OF SOLID-PHASE MICROEXTRACTION METHOD FOR DETERMINATION OF ENDOCRINE DISRUPTORS IN WATER SAMPLES

Ye. T. Nurzhanova, D. Onlasynkyzy, M. B. Abilev, M. B. Alimzhanova

Center of physico-chemical methods of research and analysis, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: n.yenlik@gmail.com

Key words: endocrine disruptors, water sample, gas-chromatography, mass-spectrometry, solid-phase micro-extraction.

Abstract. The study focuses on the development of analytical method based on solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) for the determination of endocrine disruptors in water samples. The endocrine disruptors include steroid hormones such as 17 β -estradiol, 17 α -ethinylestradiol, mesterolone, norgestrel and etc.

In this work, researches were carried out on model water samples, which represented drinking water of Almaty, surface waters of Syrdaryariver and Balkhash lake contaminated with a mixture of steroid hormones: norgestrel, mesterolone, and 17 β -estradiol. The following parameters of solid-phase microextraction method were optimized as a result of experiments: extraction temperature - 95°C, extraction time – 20 min, mass of salt addition – 1g, injection temperature - 250°C. Extraction coating based on 100 μ m of polydimethylsiloxane was used for solid-phase microextraction of endocrine disruptors.

The optimized method based on SPME-GC-MS allowed to determinemesterolone and other hormone compounds in all of types water.

УДК 543.399

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНДОКРИННЫХ ДЕСТРУКТОРОВ В ВОДНЫХ ОБРАЗЦАХ

Е. Т. Нуржанова, Д. Онласынкызы, М. Б. Абилев, М. Б. Алимжанова

Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: эндокринные деструкторы, водные образцы, твердофазная микроэкстракция, газовая хроматография, масс-спектрометрия.

Аннотация. Данная статья посвящена разработке метода определения эндокринных деструкторов в водных объектах газовой хромато-масс-спектрометрией в сочетании с твердофазной микроэкстракцией. Эндокринные деструкторы представляют собой органические соединения, оказывающие негативное влияние на работу эндокринной системы живых организмов. Особую опасность вызывают такие эндокринные деструкторы как этинилэстрадиол, эстрадиол, местеролон и т.д. Используемые методы определения данных веществ основываются на хроматографическом анализе в сочетании с современными методами подготовки проб (ТФЭ, ТФМЭ и т.д.).

В данной работе представлены результаты по выбору оптимальных параметров метода твердофазной микроэкстракции для определения местеролона, эстрадиола и норгестрела в природной и питьевой воде. В результате исследования были установлены оптимальные параметры ТФМЭ: время экстракции – 20 мин, температура экстракции - 95°C, масса NaCl – 1 г, температура инжектора - 250°C.

Исследования показали, что оптимизированный метод позволяет определить гормон – местеролонво всех типах водных объектов. При температуре 95°C был обнаружен эстрадиол. Разработанная методика ТФМЭ-ГХ-МС может быть использована для определения гормонов в водных объектах.

Введение. За последние 10 лет широкое использование органических соединений во всех областях деятельности человека привели к загрязнению окружающей среды. Об этом информируют последние статьи в ведущих научных журналах в области экологии [1-5]. Особую обеспокоенность вызывают случаи по загрязнению водных ресурсов, соединениями, негативно влияющие на эндокринную систему живого организма [6-10]. Длительное поступление данных веществ в организм приводит к дисфункции эндокринной системы, является одной из причин устойчивых мутаций ДНК, ухудшения онкологической обстановки и общего здоровья населения. Согласно последним научным данным из совместного доклада ООН и Всемирной организации здравоохранения (2013 г.), регулярному воздействию химических веществ, разрушающих эндокринную систему, подвергаются сообщества в разных частях земного шара [11].

В число эндокринных деструкторов входят органические соединения, используемые как в сельском хозяйстве и промышленности, так и в повседневной жизни человека [10, 12-15]. Следует отметить, что с экологической и аналитической точки зрения большинство данных соединений хорошо изучены: разработаны чувствительные методики определения в объектах окружающей среды [6-10, 12-15].

Существующие методики определения эндокринных деструкторов в водных объектах основываются на хроматографическом анализе [16-20]. К методам, которые получили наиболее широкое распространение в практике при определении эндокринных деструкторов в водных объектах, относится газовая [4, 5, 7, 8, 21-23] и жидкостная [6, 10, 13-16] хроматография в сочетании с масс-спектрометрией. Данные методики позволяют определять изучаемые аналиты в крайне малых концентрациях, а возможность сочетания различных методов детектирования обеспечивает как качественное, так и количественное определение эндокринных деструкторов в водных образцах с высокой точностью.

В качестве метода пробоподготовки наиболее часто используют методы твердофазной экстракции и твердофазной микроэкстракции [23-29]. Методы пробоподготовки усложняют процесс определения эндокринных деструкторов, использованием дорогостоящих растворителей и устройств в ТФЭ и реагентов в проведении реакции дериватизации. Использование твердофазной микроэкстракции при определении эндокринных деструкторов в водных объектах исчерпывает необходимость в использовании дорогостоящих материалов, растворителей и реагентов. Отчеты по исследованиям эндокринных деструкторов в водных объектах методом твердофазной микроэкстракции показывают, что применение данного метода ограничивается определением фенольных соединений и фталатов [4, 25, 30]. Исследования таких эндокринных деструкторов, как стероидные гормоны в большинстве случаев проводили с использованием метода ТФЭ [12, 18, 20, 32]. Следует отметить, что разработка метода ТФМЭ для стероидных гормонов на сегодняшний день является актуальной задачей.

В настоящее время в Республике Казахстан мероприятия по исследованию содержания эндокринных деструкторов в водных объектах не проводились. Отсутствие данных исследований может привести к наличию завышенных концентраций данных соединений в окружающей среде.

Целью данной работы было изучение возможности определения таких эндокринных деструкторов, как стероидные гормоны (местеролон, эстрадиол и норгестрел) в природной и питьевой воде методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией. Данный метод обладает преимуществами перед классической жидкостной экстракцией и твердофазной экстракцией, тем, что не требует использование дорогостоящих органических растворителей, сравнительно небольшим объемом времени требуемого для подготовки образцов и трудоемкости метода в целом.

Методы исследования

Определение содержания хлорид-иона в составе природных водных образцов. Минеральный состав образца воды имеет значительное влияние на эффективность твердофазной микро-

экстракцианалитов. Образцы природных вод характеризуются высоким содержанием неорганических ионов, в числе которых наибольшее значение имеет хлорид-ион. Поэтому целесообразно перед проведением твердофазной микроэкстракции эндокринных деструкторов установить начальное содержание хлорид-ионов для определения необходимости добавления соли.

Объекты исследования: водные образцы природных вод, отобранных из р. Сырдарья и оз. Балхаш.

Определение содержания хлор-ионов проводили согласно межгосударственному ГОСТу 4245–72. Хлориды титруют в кислой среде раствором азотнокислой ртути в присутствии дифенилкарбазона, при этом образуется растворимая, почти диссоциирующая хлорная ртуть. В конце титрования избыточные ионы ртути с дифенилкарбазоном образуют окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение. Изменение окраски в эквивалентной точке выражено четко, в связи с этим конец титрования определяется с большой точностью. Точность метода – 0,5 мг/дм³. В качестве индикатора используют смесь двух индикаторов растворенных в 100 мл 95%-го этилового спирта (0,5 г дифенилкарбазона + 0,05 г бромфенола синего).

Определение хлоридов проводили на двух водных образцах. Эксперимент состоял из нескольких этапов: объем анализируемой пробы – 100 мл; добавление 10 капель смешанного индикатора и несколько капель 0,2 Н раствора азотной кислоты до появления желтой окраски, рН = 3,6; добавление 5 капель 0,2 Н. азотной кислоты; титрование раствором азотнокислой ртути, до оранжевого оттенка; продолжение титрования при медленном добавлении азотнокислой ртути, сильно взбалтывая до появления слабо-фиолетового оттенка.

Пробоподготовка. Для проведения оптимизации ТФМЭ реальные водные образцы, отобранные из р. Сырдарья (г. Кызылорда), оз. Балхаш (с. Балхаш) и водопроводная вода (г. Алматы), загрязняли эстрадиолом, местеролоном и норгестрелом. Данные соединения являются активными компонентами гормональных препаратов «Климонорм», «Провирон», «Прогинова».

Навеску количеством 3 таблетки каждого лекарственного препарата размельчали в фарфоровой ступке и количественно переносили в мерную колбу на 25 мл. Затем доводили до метки с различными водными образцами, тщательно перемешивали и 2 мл каждого водного образца переносили в виалы объемом 20 мл с магнитными закручивающимися крышками и ультратонкими прокладками из тефлона/силикона. Анализ проводили в трех повторениях.

Газовый хромато-масс-спектрометрический анализ. Анализ на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 7890А/5975С (Agilent, США) проводили с использованием автосамплера MultiPurposeSampler (Gerstel, Германия) для автоматического ввода пробы. Автоматическое устройство ввода пробы ускоряет время анализа и увеличивает точность получаемых результатов. Основные параметры анализа исследуемых гормонов в водных образцах методом ТФМЭ-ГХ-МС представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры анализа гормонов в водных образцах методом ТФМЭ/ГХ/МС

Хроматографическая колонка	DB 5–MS (30 м x 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм)
Температура устройства для ввода пробы	250°C
Режим ввода пробы	Splitless
Скорость газа-носителя (гелий)	1 мл/мин (постоянный поток)
Температура хроматографирования	40°C (выдержка 5 мин), нагрев до 300°C со скоростью 12,5°C/мин (выдержка 10 мин)
Температура МСД интерфейса	230°C
Режим детектирования	Scan, m/z 50–350
Время анализа	50 мин

Твердофазная микроэкстракция. Эффективность экстракции исследуемых аналитов методом ТФМЭ теоретически определяется значениями константы Генри и температуры кипения. Соединения с высоким значением константы обладают наибольшей эффективностью экстракции по сравнению с соединениями с низкими константами. Переход молекул из жидкой фазы в газовую происходит с большей концентрацией. Согласно рассчитанным данным в таблице 2 вероятность извлечения гормона местеролона выше, чем у других аналитов.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики эндокринных деструкторов

Соединение	T _K , °C	Log K _{OW}	Константа Генри, атм·м ³ /моль	Давление паров, мм рт. ст.	Растворимость в воде, мг/л
Местеролон	394,37	3,48	8,46·10 ⁻⁹	3,46·10 ⁻⁹	39,63
Эстрадиол	395,47	4,01	3,64·10 ⁻¹¹	1,99·10 ⁻⁹	81,97
Норгестрел	411,88	3,48	7,70·10 ⁻¹⁰	1,00·10 ⁻⁹	35,84

Выбор оптимальной температуры экстракции. Температура оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции. От выбора температуры зависит эффективность экстракции исследуемых компонентов. Выбор оптимальной температуры экстракции устанавливали экспериментально, на реальных водных образцах.

Для проведения анализа использовали следующие параметры ТФМЭ: экстракционное покрытие - 100 мкм ПДМС; время экстракции - 30 мин; время преинкубации - 10 мин; время десорбции - 5 мин.

В ходе оптимизации были апробированы следующие значения температур: 75, 85 и 95 °C. Эксперимент проводили в трех повторениях.

Выбор оптимального времени экстракции. Время экстракции также оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции. Оптимизацию проводили при следующих параметрах: экстракционное покрытие – 100 мкм ПДМС; температура экстракции – 85°C; время преинкубации – 10 мин; время десорбции – 5 мин.

Для установления оптимального времени экстракции гормонов из реального водного образца методом ТФМЭ были апробированы следующие времена: 5, 10, 20 и 30 мин.

Изучение влияния добавки соли. Для определения влияния добавки соли на отклик гормонов в водных образцах в растворы объемом 2 мл вносили по 1 г хлорида натрия. Определение проводили методом ТФМЭ/ГХ/МС при ранее определенных оптимальных параметрах пробоподготовки.

Выбор оптимальной температуры ввода проб. Температура устройства для ввода проб непосредственно оказывает влияние на высоту пика. Выбор оптимальной температуры инжектора необходимо провести для достижения полной десорбции и перехода в газообразную фазу исследуемых соединений. Для проведения анализа использовали следующие параметры: экстракционное покрытие - 100 мкм полидиметилсилоксан; время экстракции - 30 мин; время десорбции - 5 мин.

В ходе эксперимента были апробированы следующие температуры устройства ввода проб – 200, 230 и 250°C.

Результаты и обсуждения

Определение содержания хлорид-иона в составе природных водных образцов. Полученные результаты титрования использовали для расчета содержания хлор-иона (X) в мг/дм³, которое вычисляли по формуле:

$$X = \frac{v \cdot 0,5 \cdot K \cdot 1000}{V} \quad (1)$$

где v – количество азотнокислой ртути, израсходованное на титрование, см³; K – поправочный коэффициент к титру раствора азотнокислой ртути; V – объем воды, взятый для определения, см³.

Результаты титриметрического анализа проб поверхностных вод представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения хлорид-ионов в образцах поверхностных вод

№	Водный образец	Местность сбора	Объем образца, мл	Объем азотнокислой ртути Hg(NO ₃) ₂ , мл	Концентрация Cl ⁻ , мг/л
1	Река Сырдарья	г. Кызылорда	10	0,7	84,7
2	Озеро Балхаш	г. Балхаш	25	7,15	346,2

Как показано в таблице 3, содержание хлорид-ионов в исследуемых образцах варьируется в пределах 80–350 мг/л. Данное количество соли в образцах объемом 2 мл, необходимых для проведения твердофазной микроэкстракции, недостаточно для достижения «солевого эффекта» при интенсификации процесса экстракции.

Твердофазная микроэкстракция. Выбор оптимальной температуры экстракции. В ходе оптимизации были апробированы следующие значения температур: 75, 85 и 95 °С. Эксперимент проводили в трех повторениях. В результате анализа, по полученным площадям пика был построен график зависимости температуры экстракции от площади отклика аналита. Результаты хроматографирования представлены на рисунке 1.

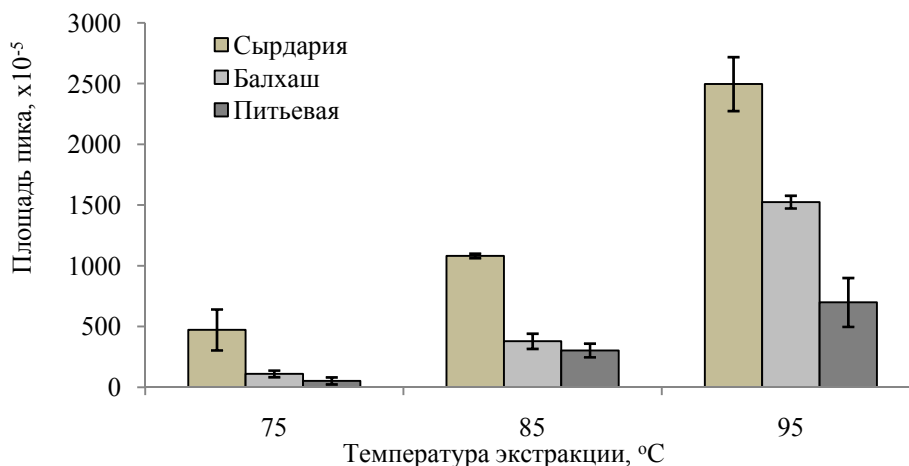


Рисунок 1 – Влияние температурного эффекта на степень экстракции местеролонa

В результате исследований было установлено, что с увеличением температуры от 75 до 95°С площадь пика гормона местеролон увеличивается, и чем выше температура экстракции, тем более эффективнее экстрагируется данное соединение (рисунок 1). Однако при температурах 75, 85°С гормоны (эстрадиол, норгестрел) не были обнаружены. Увеличение температуры экстракции до 95°С позволило идентифицировать эстрадиол.

Выбор оптимального времени экстракции. Для установления оптимального времени экстракции гормонов из реального водного образца методом ТФМЭ были апробированы следующие времена: 5, 10, 20 и 30 мин.

Результаты данного эксперимента представлены на рисунке 2.

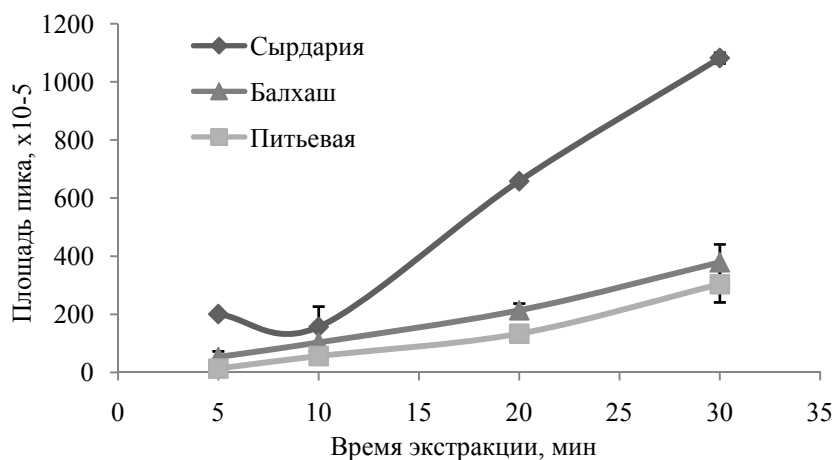


Рисунок 2 – Влияние времени экстракции на степень извлечения местеролонa методом ТФМЭ–ГХ–МС

Как показали результаты исследования, с увеличением времени экстракции площадь пика исследуемого вещества возрастает, и максимальный отклик был достигнут при 30 минутах экстракции.

Изучение влияния добавки соли. Как показали результаты обработки хроматограмм (рисунок 3), добавление соли позволяет увеличить эффективность экстракции исследуемых соединений в 2 раза при температуре экстракции в 95 °С.

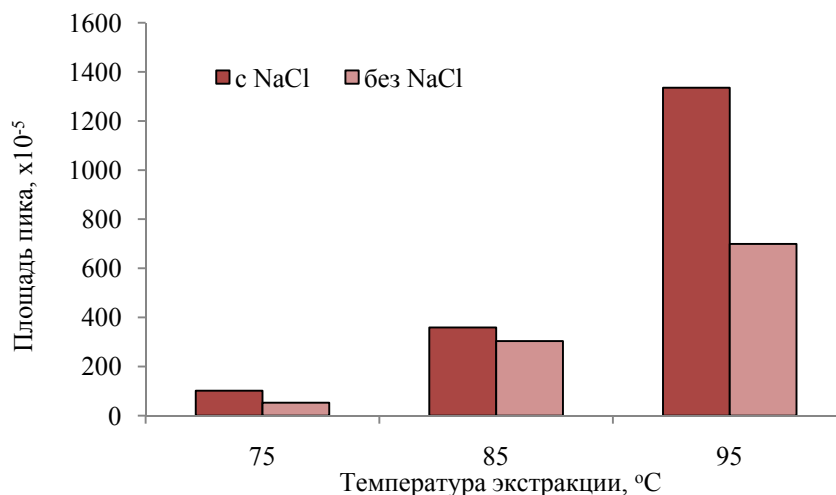


Рисунок 3 – Влияние солевого эффекта на эффективность экстракции местеролонa методом ТФМЭ-ГХ-МС

Выбор оптимальной температуры ввода проб. Данный эксперимент проводили с целью достижения полной десорбции аналитов и перехода их в газообразную фазу.

Результаты данного исследования представлены на рисунке 4.

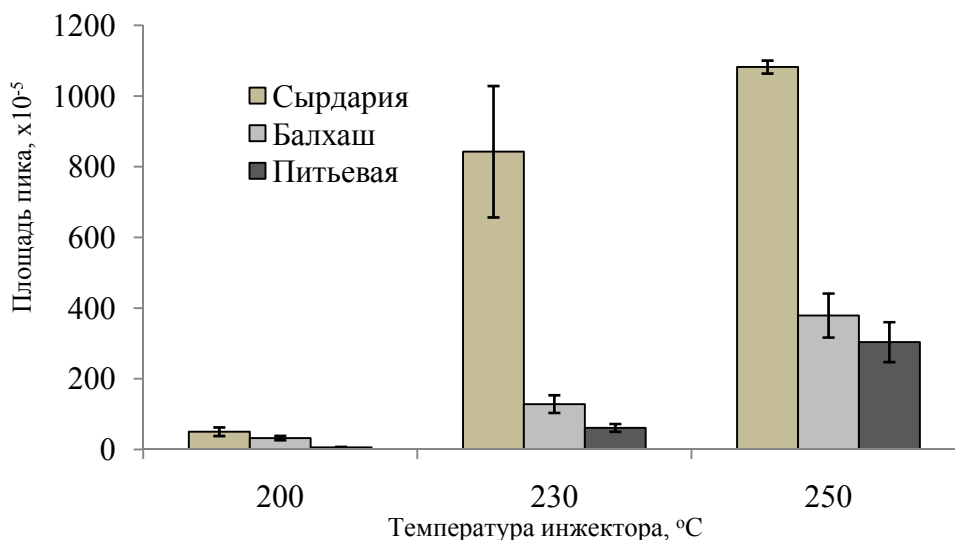


Рисунок 4 – Влияние температуры инжектора на сигнал исследуемых гормонов

Результаты эксперимента показали, что увеличение температуры устройства ввода проб приводит к увеличению сигнала исследуемых гормонов в водных образцах. Оптимальной температурой десорбции при этом является температура 250°С, обеспечивающая наибольший отклик гормонов.

Выводы. Исследования показали, что разработанный метод позволил идентифицировать гормон – местеролон в трех типах воды. Также при температуре 95°C был обнаружен гормон эстрадиол. Результаты проведенных исследований доказывают, что оптимизированный метод ТФМЭ-ГХ-МС может быть применен в качестве быстрого и простого метода определения местеролона и других гормонов в водных образцах. Это объясняется физико-химическими характеристиками исследуемых аналитов, представленных в таблице 3.

Оптимальные параметры твердофазной микроэкстракции эндокринных деструкторов из газовой фазы над образцами питьевой и поверхностной вод: экстракционное покрытие – 100 мкм ПДМС, температура экстракции – 95°C, время экстракции – 35 мин, температура десорбции – 250°C, добавление соли в зависимости от минерального состава образцов.

Источник финансирования исследований. Данная работа была проведена по договору №5155 о грантовом финансировании МОН РК на тему «Разработка методической базы для выявления эндокринных деструкторов в водных ресурсах Республики Казахстан». Исследования по данной теме проводились в ДГП «Центре физико-химических методов исследования и анализа».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Petrovic M., Eljarret E., Lopez A., Barcelo M. *Journal Chromatography A*, **2002**, 974,23–51 (in Eng.).
- [2] Fernandes–Whaley M.J. *Analytical Chemistry*, **2008**, 77, 36–254 (in Eng.).
- [3] Bianca Ferreira da Silva, Aleksandra Jelic, Rebeca López–Serna, Antonio A. Mozeto, Mira Petrovic, Damià Barcelo. *Chemosphere*, **2011**, 85,1331–1339 (in Eng.).
- [4] Amayreh Mousa, Chanbasha Basheer, Abdul Rahman Al–Arfaj. *Talanta*, **2013**, 308–313 (in Eng.).
- [5] Benjamin L.L. Tana, Darryl W. Hawker, Jochen F. Muller, Louis A. Tremblay, Heather F. Chapman. *WATER RESEARCH*, **2008**, 42, 404–412 (in Eng.).
- [6] David J. Beale, Sarit L. Kaserzona, Nichola A. Porter, Felicity A. Roddick, Peter D. Carpenter. *Talanta*, **2010**, 82, 668–674 (in Eng.).
- [7] Diaz–Cruz S., M., Lopez A., Lopez M., Barcelo R. *Journal of Mass Spectrometry*, **2003**, 38, 917–923 (in Eng.).
- [8] Jian–Liang Zhao, Guang–Guo Ying, Li Wang, Ji–Feng Yang, Xiao–Bing Yang, Li–Hua Yang, Xu Li. *Science of The Total Environment*, **2009**, 962–974 (in Eng.).
- [9] Richard Gibson, Juan C. Durán–Álvarez, Karina León Estrada, Alma Chávez, Blanca Jiménez Cisneros. *Chemosphere*, **2010**, 81, 1437–1445 (in Eng.).
- [10] Salgueiro–González, I. Turnes–Carou, S. Muniategui–Lorenzo*, P. López–Mahía, D. Prada–Rodríguez. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 852,112–120 (in Eng.).
- [11] В важном докладе ООН изучены последствия воздействия на людей химических веществ, разрушающих гормоны. http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2013/hormone_disrupting_20130219/ru/
- [12] Monika Plotan, Caroline Frizzell, Victoria Robinson, Christopher T. Elliott, Lisa Connolly. *Food Chemistry*, **2013**, 136,1590–1596(in Eng.).
- [13] H. Gallart–Ayala, E. Moyano, M.T. Galceran. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 3511–3518(in Eng.).
- [14] N. Salgueiro–González, I. Turnes–Carou, S. Muniategui–Lorenzo, P. López–Mahía, D. Prada–Rodríguez. *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 852, 112–120 (in Eng.).
- [15] Rocío L. Pérez, Graciela M. Escandar. *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 835, 19–28 (in Eng.).
- [16] He–Xing Wang, Ying Zhou, Qing–Wu Jiang. *Microchemical Journal*, **2012**, 100, 83–94(in Eng.).
- [17] M.L. Jugan, L. Oziol, M. Bimbot, V. Huteau S. Tamisier–Karolak J.P. Blondeau, Y. Lévi. *Science of the Total Environment*, **2009**, 407, 3579–3587(in Eng.).
- [18] Ivana Matic, Svetlana Gruji, Zorica Jaukovi, Mila Lausevic. *Journal of Chromatography A*, **2014**, 1364, 117–127 (in Eng.).
- [19] Sang D. Kima, Jaeweon Choa, In S. Kima, Brett J. Vanderfordb, Shane A. Snyder. *WATER RESEARCH*, **2007**, 41, 1013 – 1021 (in Eng.).
- [20] C. Mansilha, A. Melo, H. Rebelo, I.M.P.L.V.O. Ferreira, O. Pinho, V. Domingues, C. Pinho, P. Gameiro. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 6681–6691 (in Eng.).
- [21] Azzouz A, Ballesteros E. *Journal of chromatography A*, **2014**, 1360, 248–257 (in Eng.).
- [22] Dévier M.H., Le Menach K., Viglino L., Di Gioia L., Lachassagne P., Budzinski H. *Science of The Total Environment*, **2013**, 443, 621–623, (in Eng.).
- [23] Dias N.A., Simão V., Merib J., Carasek E. *Talanta*, **2015**, 134, 409–414, (in Eng.).

- [24] P. Campíns-Falco, J. Verdú-Andrés, A. Sevillano-Cabeza, R. Herráez-Hernández, C. Molins-Legua, Y. Moliner-Martínez. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 2695–2702 (in Eng.).
- [25] C. Martínez, N. Ramírez, V. Gómez, E. Pocurull, F. Borrull. *Talanta*, **2013**, 116, 937–945 (in Eng.).
- [26] Clara Coscollà, Santiago Navarro-Olivares, Pedro Martí, Vicent Yusà. *Talanta*, **2014**, 119, 544–552 (in Eng.).
- [27] Hyun-Shik Chang, Kwang-Ho Choo, Byungwhan Lee, Sang-June Choi. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 172, 1–12 (in Eng.).
- [28] Krishna Kumar Selvaraj, Govindaraj Shanmugam, Srimurali Sampath, DG Joakim Larsson, Babu Rajendran Ramaswamy. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2014, 99, 13–20 (in Eng.).
- [29] Jian-Liang Zhao, Guang-Guo Ying, Li Wang, Ji-Feng Yang, Xiao-Bing Yang, Li-Hua Yang, Xu Li. *Science of The Total Environment*, **2009**, 962–974 (in Eng.).
- [30] L. Viglino, K. Aboufadel, M. Pre'vost, S. Sauve. *Talanta*, **2008**, 76, 1088–1096 (in Eng.).
- [31] Marina Gorga, Mira Petrovic, Damià Barceló. *Journal of Chromatography A*, **2013**, 1295, 57–66 (in Eng.).
- [32] B. Huerta, S. Rodriguez-Mozaz, C. Nannou, L. Nakis, A. Ruhí, V. Acuña, S. Sabater, D. Barcelo. *Science of the Total Environment*, **2016**, 540, 241–249 (in Eng.).

REFERENCES

- [1] Petrovic M., Eljarret E., Lopez A., Barcelo M. *Journal Chromatography A*, **2002**, 974, 23–51 (in Eng.).
- [2] Fernandes-Whaley M.J. *Analytical Chemistry*, **2008**, 77, 36–254 (in Eng.).
- [3] Bianca Ferreira da Silva, Aleksandra Jelic, Rebeca López-Serna, Antonio A. Mozeto, Mira Petrovic, Damià Barcelo. *Chemosphere*, **2011**, 85, 1331–1339 (in Eng.).
- [4] Amayreh Mousa, Chanbasha Basheer, Abdul Rahman Al-Arfaj. *Talanta*, **2013**, 308–313 (in Eng.).
- [5] Benjamin L.L. Tana, Darryl W. Hawker, Jochen F. Muller, Louis A. Tremblay, Heather F. Chapman. *WATER RESEARCH*, **2008**, 42, 404–412 (in Eng.).
- [6] David J. Beale, Sarit L. Kaserzona, Nichola A. Porter, Felicity A. Roddick, Peter D. Carpenter. *Talanta*, **2010**, 82, 668–674 (in Eng.).
- [7] Diaz-Cruz S., M., Lopez A., Lopez M., Barcelo R. *Journal of Mass Spectrometry*, **2003**, 38, 917–923 (in Eng.).
- [8] Jian-Liang Zhao, Guang-Guo Ying, Li Wang, Ji-Feng Yang, Xiao-Bing Yang, Li-Hua Yang, Xu Li. *Science of The Total Environment*, **2009**, 962–974 (in Eng.).
- [9] Richard Gibson, Juan C. Durán-Álvarez, Karina León Estrada, Alma Chávez, Blanca Jiménez Cisneros. *Chemosphere*, **2010**, 81, 1437–1445 (in Eng.).
- [10] Salgueiro-González, I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo*, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 852, 112–120 (in Eng.).
- [11] V vaznom doklade OON izucheny posledstviya vozdeystviya na ljudej himicheskikh veshhestv, razrushajushih gormony. http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2013/hormone_disrupting_20130219/ru/
- [12] Monika Plotan, Caroline Frizzell, Victoria Robinson, Christopher T. Elliott, Lisa Connolly. *Food Chemistry*, **2013**, 136, 1590–1596 (in Eng.).
- [13] H. Gallart-Ayala, E. Moyano, M.T. Galceran. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 3511–3518 (in Eng.).
- [14] N. Salgueiro-González, I. Turnes-Carou, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez. *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 852, 112–120 (in Eng.).
- [15] Rocío L. Pérez, Graciela M. Escandar. *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 835, 19–28 (in Eng.).
- [16] He-Xing Wang, Ying Zhou, Qing-Wu Jiang. *Microchemical Journal*, **2012**, 100, 83–94 (in Eng.).
- [17] M.L. Jugan, L. Oziol, M. Bimbot, V. Huteau S. Tamisier-Karolak J.P. Blondeau, Y. Lévi. *Science of the Total Environment*, **2009**, 407, 3579–3587 (in Eng.).
- [18] Ivana Matic, Svetlana Gruji, Zorica Jaukovi, Mila Lausevic. *Journal of Chromatography A*, **2014**, 1364, 117–127 (in Eng.).
- [19] Sang D. Kima, Jaeweon Choa, In S. Kima, Brett J. Vanderford, Shane A. Snyder. *WATER RESEARCH*, **2007**, 41, 1013–1021 (in Eng.).
- [20] C. Mansilha, A. Melo, H. Rebelo, I.M.P.L.V.O. Ferreira, O. Pinho, V. Domingues, C. Pinho, P. Gameiro. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 6681–6691 (in Eng.).
- [21] Azzouz A., Ballesteros E. *Journal of chromatography A*, **2014**, 1360, 248–257 (in Eng.).
- [22] Dévier M.H., Le Menach K., Viglino L., Di Gioia L., Lachassagne P., Budzinski H. *Science of The Total Environment*, **2013**, 443, 621–623, (in Eng.).
- [23] Dias N.A., Simão V., Merib J., Carasek E. *Talanta*, **2015**, 134, 409–414, (in Eng.).
- [24] P. Campíns-Falco, J. Verdú-Andrés, A. Sevillano-Cabeza, R. Herráez-Hernández, C. Molins-Legua, Y. Moliner-Martínez. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217, 2695–2702 (in Eng.).

- [25] C. Martínez, N. Ramírez, V. Gómez, E. Pocurull, F. Borrull. *Talanta*, **2013**, 116, 937–945 (in Eng.).
- [26] Clara Coscollà, Santiago Navarro–Olivares, Pedro Martí, Vicent Yusà. *Talanta*, **2014**, 119, 544–552 (in Eng.).
- [27] Hyun–Shik Chang, Kwang–Ho Choo, Byungwhan Lee, Sang–June Choi. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 172, 1–12 (in Eng.).
- [28] Krishna Kumar Selvaraj, Govindaraj Shanmugam, Srimurali Sampath, DG Joakim Larsson, Babu Rajendran Ramaswamy. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2014, 99, 13–20 (in Eng.).
- [29] Jian–Liang Zhao, Guang–Guo Ying, , Li Wang, Ji–Feng Yang, Xiao–Bing Yang, Li–Hua Yang, Xu Li. *Science of The Total Environment*, **2009**, 962–974 (in Eng.).
- [30] L. Viglino , K. Aboufadi , M. Pre´vost , S. Sauve. *Talanta*, **2008**, 76, 1088–1096 (in Eng.).
- [31] Marina Gorga, Mira Petrovic , Damià Barceló. *Journal of Chromatography A*, **2013**, 1295, 57– 66 (in Eng.).
- [32] B. Huerta, S. Rodriguez-Mozaz, C. Nannou, L. Nakis, A. Ruhí, V. Acuña, S. Sabater, D. Barcelo. *Science of the Total Environment*, **2016**, 540, 241–249 (in Eng.).

СУ ҮЛГІЛЕРІНЕН ЭНДОКРИНДІ ДЕСТРУКТОРЛАРДЫ АНЫҚТАУҒА АРНАЛҒАН ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ӘДІСІН ДАЯРЛАУ

Е. Т. Нуржанова, Д. Оңласынқызы, М. Б. Абилев, М. Б. Алимжанова

Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: эндокринді деструкторлар, су үлгілері, қатты фазалы микроэкстракция, газды хроматография, масс-спектрометрия.

Аннотация. Берілген мақала су нысандарынан эндокринді деструкторларды қатты фазалы микроэкстракциямен газды хромато-масс-спектрометрияның үйлесімділігі нәтижесінде анықтау әдісін даярлауға арналған. Эндокринді деструкторлар тірі ағзалардың эндокринді жүйесінің жұмысына кері әсерін тигізетін органикалық қосылыстар болып саналады. Этинилэстрадиол, эстрадиол, местеролон секілді эндокринді деструкторлар айрықша қауіп-қатер тудырады. Осы заттарды анықтауға қолданылатын әдістер хроматографиялық талдаудың үлгіні дайындаудың заманауи әдістерімен (ҚФЭ, ҚФМЭ және т.б.) үйлесімділігіне негізделген.

Берілген мақалада табиғи және ауыз суында местеролон, эстрадиол және норгестрелді анықтауға арналған қатты фазалы микроэкстракция әдісінің оңтайлы параметрлерін таңдау бойынша нәтижелер көрсетілген. Зерттеуді стероидтық гормондардың қоспасымен ластанған табиғи және ауыз суының модельді үлгілерінде жүргізді. Зерттеу нәтижесінде ҚФМЭ-нің оңтайлы параметрлері анықталды: экстракция уақыты – 20 мин, экстракция температурасы – 95°C, NaCl массасы – 1 г, инжектор температурасы – 250°C.

Зерттеулер оңтайландырылған әдістің су нысандарының барлық түрлерінде местеролон гормонын және басқа гормон түрлерін анықтауына мүмкіндік беретінін көрсетті.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 57 – 62

**MODIFICATION OF THE MICROPOROUS MEMBRANE
BY ASSOCIATES OF SYNTHETIC POLYELECTROLYTES
AND SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES****K. I. Omarova, K. B. Musabekov, A. O. Adilbekova**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: Akbota.Adilbekova@kaznu.kz

Keywords: modification, macroporouscaprone membrane, flow coefficient, polyvinylpyridine, polymethacrylic acid, cetylpyridinium bromide, sodium dodecylsulphate.

Abstract. The modification of themacroporous membrane by polyelectrolyte associates based on oppositely charged synthetic polyelectrolytes and surfactants was carried out. Modifying action of surfactantpolycomplexes was estimated by the number of ion transfer. The benzene solution with different content of polystyrene was added to increase the polycomplexfixing on the surface of the macroporous membrane. The optimal amount of polystyrene was determined (30 wt.%). The modified membrane increases the ion transfer number with opposite charge to the polyelectrolyte macromolecules.

УДК 544.725:543.545

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ МАКРОПОРИСТЫХ МЕМБРАН
АССОЦИАТАМИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ****К. И. Омарова, К. Б. Мусабеков, А. О. Адильбекова**

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

Ключевые слова: модифицирование, макропористая капроновая мембрана, коэффициент протекания, поливинилпиридин, полиметакриловая кислота, цетилтриметиламмоний бромид, додецилсульфат натрия.

Аннотация. Проведено модифицирование макропористой капроновой мембраны полиэлектролитными ассоциатами на основе противоположно заряженных синтетических полиэлектролитов и поверхностно-активных веществ. Модифицирующее действие поликомплексов поверхностно-активных веществ оценивали по величине чисел переноса ионов. Для увеличения прочности закрепления поликомплекса на поверхности макропористой капроновой мембраны добавляли бензолный раствор с различным содержанием полистирола. Определено оптимальное количество полистирола (30% вес.). Модифицированная мембрана увеличивает число переноса иона, имеющего знак заряда, противоположный заряду макромолекул полиэлектролита.

Введение. Развитие мембранных методов – одно из прогрессивных направлений науки и технологии. Электрохимическая активность (изменение чисел переноса ионов в порах мембраны) мембран сильно зависит от размеров пор. Для грубодисперсных систем (электрокинетический радиус $\chi R \geq 20$, где χ – параметр Дебая, R – радиус пор) увеличение чисел переноса ионов (в сравнении со свободным раствором) выражено слабо вследствие малого вклада ДЭС в свойства жидкости в порах. Технологические требования, предъявляемые к мембранам (химическая

стойкость к активным средам, механическая прочность, относительная дешевизна и т.д.) в большинстве случаев не позволяет оптимально сочетать высокий заряд и большие размеры пор в промышленных мембранах.

Одним из уникальных методов получения новых обратноосмотических мембран является радиационная прививка активных мономеров (а также полиэлектролитов) к механически прочным подложкам, что позволяет получить мембраны с высокой электрохимической активностью. Однако указанные методы трудоемки и небезопасны. Перспективным направлением в мембранной технологии является использование полиэлектролитных комплексов на основе как слабых, так и сильных полиэлектролитов (ПЭ) [1, 2]. Мембраны на основе полиэлектролитных комплексов могут быть получены с требуемой проницаемостью и селективностью. Известен метод адсорбционного модифицирования мембран путем многократного последовательного нанесения слоев до 10-12 из противоположно заряженных ПЭ [3, 4]. Регулируя число слоев ПЭ, получают мембраны с заданными свойствами (контролируемой плотностью заряда, проницаемостью и селективностью).

Экспериментальная часть

Нами проведено модифицирование полиэлектролитными комплексами поверхностно-активных веществ (ПАВ) макропористой капроновой мембраны (МКМ) с радиусом пор 2 мкм (2000Å). Указанная мембрана устойчива в водных средах со значением pH от 1 до 13. МКМ разработана в Институте физико-органической химии АН Белоруссии. Изготовитель: экспериментальная лаборатория рыболовецкого колхоза "Хлиукалур", Эстония.

В качестве ПЭ были использованы поли-2-винилпиридин (П2ВП) и полиметакриловая кислота (ПМАК), в качестве ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДС) и цетилтриметиламмонийбромистый (ЦТАБ). П2ВП синтезирован, очищен и расфракционирован по молекулярным массам фирмой «Polystenes» (США). ЦТАБ и ДДС, марки «ч» использовали без предварительной очистки. Полиэлектролитные комплексы были получены различными способами.

Первоначально была получена мембрана на основе полиэлектролитного комплекса П2ВП и ДДС на границе раздела бензольного раствора П2ВП и водного раствора ДДС [5]. При постоянном перемешивании и контроле pH водного слоя на границе раздела фаз формируется тонкая пленка, легко извлекаемая из раствора. В таблице 1 представлены концентрации синтетического полиэлектролита (СПЭ) и ПАВ, их соотношения, использованные для получения мембраны.

Таблица 1 – Состав и концентрация компонентов, использованных для синтеза пленок

Концентрация П2ВП, осново-моль/л	Концентрация ДДС, моль/л	$n = \frac{\text{П2ВП}}{\text{ДДСNa}}$	$m = \frac{\text{ДДС}}{\text{П2ВП}}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3} < \text{ККМ}$	2:1	–
$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3} = \text{ККМ}$	–	10:1
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2} > \text{ККМ}$	–	4:1

Для модификации МКМ использовали также полиэлектролитный комплекс, полученный смешением равных объемов водных растворов ЦТАБ и ПМАК 0,1 осново-моль/л.

Результаты и их обсуждение

При концентрации компонентов равных для П2ВП $5 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л и для ДДС $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л получена прозрачная, эластичная, толщиной 12,5 мкм пленка на границе раздела бензол/вода. Основу мембраны составляет полиэлектролитный комплекс ПАВ, что подтверждается изменением pH среды и уменьшением до $(2,5-2,7) \cdot 10^{-4}$ моль/л концентрации ДДС в растворе. Образование комплекса протекает по ионообменному механизму [6].

Синтезированная мембрана устойчива к действию воды, но при выдерживании в бензоле более 4 часов происходит ее растворение. В водноспиртовой смеси (содержание спирта изме-

нялось в пределах (5-30 вес. %) в первые 1-2 часа контакта со смесью мембрана незначительно набухает и при дальнейшем увеличении времени контакта (2-72 часа) вес образца мембраны оставался постоянным. При содержании спирта в смеси более 30% мембрана полностью растворялась. Полученные данные подтверждают гидрофобную природу полиэлектролитного комплекса ПАВ, на основании которого сформирована мембрана.

Электрохимическую активность мембраны оценивали по числу переноса ионов (n_{\pm}) в порах мембраны, величину которых рассчитывали из данных по измерению диффузионного потенциала (E_d). Для данной мембраны величина диффузионного потенциала в течение 15-30 мин снижалась от 17 мВ до 0, что связано с высокой протеканием (широкопористостью) мембраны. Коэффициент протекания составлял $7,6 \cdot 10^{-7}$ мл/сек·см².

В дальнейшем мембрану на основе П2ВП и ДДС использовали для модификации макропористой капроновой мембраны. Для увеличения прочности закрепления мембраны на МКМ в реакционную смесь добавляли различное количество (вес. %) полистирола.

Макропористая капроновая мембрана электрохимически неактивна, что связано, возможно, с малой величиной заряда в объеме мембраны и соответственно малым вкладом ДЭС в свойства жидкости в порах вследствие большого радиуса пор. По данным производителя МКМ имеет отрицательный знак заряда. На рисунке 1 показана зависимость чисел переноса ионов (n_{Cl^-}) и коэффициента протекания ($K_{пр}$) модифицированной МКМ от содержания полистирола. Наиболее оптимальные характеристики мембраны достигаются при содержании полистирола равном 30 %. Модифицированная макропористая капроновая мембрана увеличивает числа переноса ионов хлора, что свидетельствует о положительном заряде мембраны, который обусловлен, в основном, зарядом полиэлектролита.

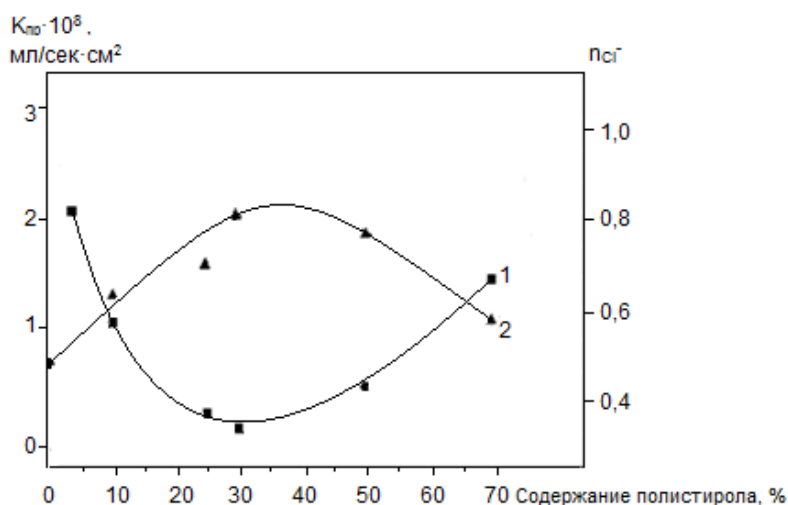


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента протекания (1), и чисел переноса (2) от содержания полистирола в макропористой мембране, модифицированной пленкой, полученной на границе раздела бензольный раствор П2ВП/водный раствор ДДС

Для синтеза исходной мембраны (точнее полупроницаемой пленки-заготовки для модифицирования МКМ) был использован бензольный раствор П2ВП. На границе раздела бензол – вода макромолекулы будут ориентированы полярными группами в водную фазу, что способствует диссоциации функциональных групп. Однако электростатическое взаимодействие с анионами ДДС приведет к нейтрализации части функциональных групп. В результате образовавшийся полиэлектролитный комплекс имеет определенное число свободных функциональных групп и соответственно заряд МКМ, модифицированной таким комплексом, будет определяться ПЭ.

Содержание полистирола оказывает влияние на электрохимическую активность модифицированной МКМ. При высоком содержании полистирола (> 30%) снижение n_{Cl^-} и увеличение $K_{пр}$ вызвано понижением адсорбции поликомплекса и соответствующим при этом ростом радиуса

мембраны. Увеличение количества полистирола в модифицирующей смеси также заметно повышает вязкость смеси, что не способствует адсорбции полиэлектролитного комплекса в порах мембраны.

С целью увеличения заряда мембраны модифицирование МКМ проводили полиэлектролитным комплексом, полученным смешением равных объемов водных растворов цетилтриметиламмония бромистого (ЦТАБ) и полиметакриловой кислоты 0,1 осново-моль/л, взаимодействие которых протекает по реакции ионного обмена.

После смешения водных растворов компонентов и появления мути, смесь оттитровывали 0,1 раствором NaOH до выпадения белого осадка. Полученный осадок промывали несколько раз дистиллированной водой от присутствия щелочи. Промытый осадок помещали в сушильный шкаф на 10 минут, после чего оставляли на воздухе. Высушенный осадок растворяли в хлороформе и смешивали с раствором полистирола в бензоле (30 % полистирола от веса осадка комплекса). Капроновую мембрану заливали приготовленным раствором и оставляли на 2-3 суток до полного испарения растворителя.

Изменение диффузионного потенциала во времени для МКМ, модифицированного различным количеством комплекса ПМАК и ЦТАБ, представлено на рисунке 2.

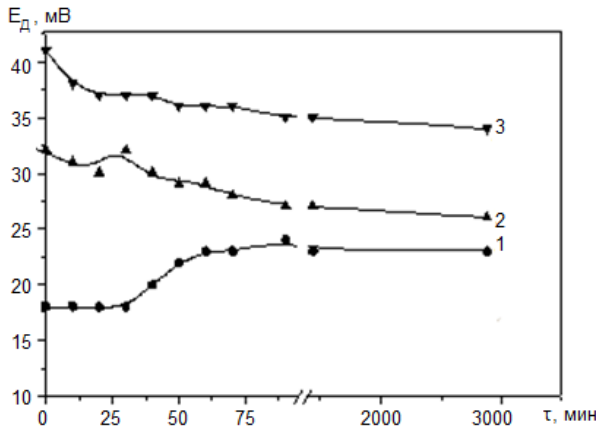


Рисунок 2 – Изменение диффузионного потенциала мембраны во времени:
 1 – обработанная 0,15 г комплекса ПМАК-ЦТАБ,
 2 – обработанная 0,25 г комплекса ПМАК-ЦТАБ,
 3 – обработанная 0,30 г комплекса ПМАК-ЦТАБ

Величина E_d повышается с ростом количества адсорбированного комплекса и его значение не изменяется в течение 2-3 суток, что доказывает прочность закрепления комплекса. Модифицированная МКМ увеличивает числа переноса ионов K^+ , что показывает приобретение мембраной отрицательного заряда при адсорбции комплекса ПМАК – ЦТАБ. И в этом случае знак заряда определяется зарядом полиэлектролита – полиметакриловой кислоты (рисунок 3).

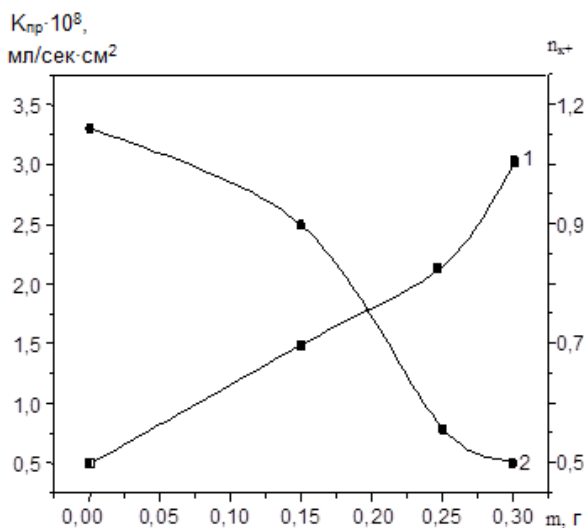


Рисунок 3 – Числа переноса и коэффициент протекания мембраны, модифицированной комплексом ПМАК-ЦТАБ:
 1 – изменение чисел переноса,
 2 – коэффициент протекания

При постоянной геометрии капиллярно-пористых систем толщина ДЭС зависит от концентрации раствора электролита. Нами была определена электропроводность модифицированной МКМ в растворах KCl различной концентрации. Сопоставление κ МКМ с удельной электропроводностью равновесного с мембраной раствора κ_0 показало, что в области разбавленных растворов (10^{-4} – 10^{-5} моль/л) $\kappa > \kappa_0$ и это различие становится все более заметным с повышением количества осажденного комплекса (рисунок 4). В области концентраций 10^{-1} – 10^{-3} моль/л, где сжатие ДЭС особенно заметно, вклад ионов ДЭС в свойства жидкости в порах мало ощутим – отношение κ / κ_0 близко к 1.

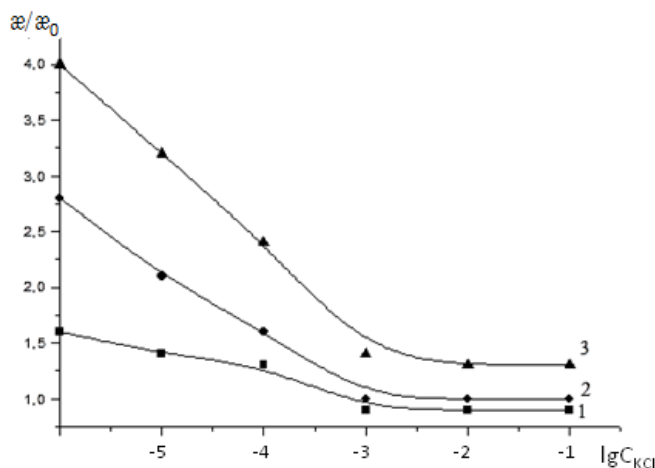


Рисунок 4 – Зависимость отношения электропроводности модифицированной мембраны (κ) к электропроводности раствора (κ_0) от концентрации раствора KCl: Масса комплекса ПМАК-ЦТАБ, г: 0,15 (1), 0,25 (2), 0,30 (3)

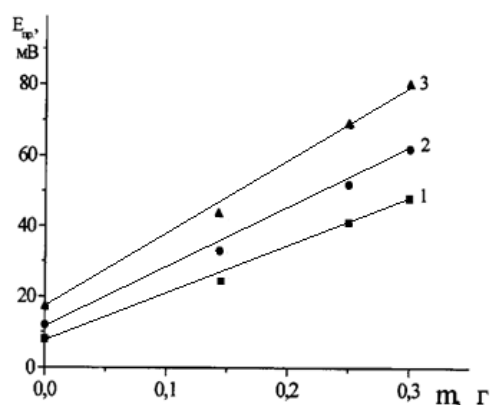


Рисунок 5 – Зависимость потенциала течения ($E_{пр}$) модифицированной мембраны от количества осажденного комплекса ПМАК-ЦТАБ: P – 50 (1); 100 (2); 150 (3) мм рт. ст.

Возникновение разности потенциала – потенциала течения – при продавливании жидкости через капиллярно-пористую систему также связано с формированием двойного электрического слоя в порах мембраны. Зависимость потенциала течения от количества осажденного комплекса представлены на рисунке 5. Наблюдается закономерное увеличение потенциала течения с ростом давления, при котором протекает раствор через мембрану.

Величина $E_{пр}$ возрастает с увеличением количества осажденного комплекса на МКМ, соответственно с увеличением числа функциональных групп, имеющих отрицательный заряд (рисунок 5).

Сравнение величин $E_{пр}$ для МКМ, модифицированных комплексом П2ВП – ДДС, синтезированных на границе бензол – вода, и комплексах ПМАК – ЦТАБ, полученных смешением водных растворов компонентов, показывает большие значения $E_{пр}$ для комплексов ПМАК–ЦТАБ. Так при давлении 50 мм.рт. столба $E_{пр}$ в случае П2ВП – ДДС составляет (8-10) мВ, а для ПМАК – ЦТАБ $E_{пр} = 42$ мВ, что подтверждает наше предположение о формировании более высокого заряда при получении комплексов из водных растворов.

Исследования последних лет показали, что даже для слабозаряженных мембран существенным является электрохимический механизм переноса ионов в разбавленных растворах. Вклад этого механизма тем больше, чем больше заряд и потенциал мембраны и меньше радиус пор [7]. Даже временная перезарядка поверхности пор отрицательно заряженной нанопористой мембраны цетилтриметиламмонием повышает селективность мембраны по отношению 2:1 электролитов [8].

Заключение. Полученные нами результаты показывают возможность модификации макропористых мембран полиэлектролитными комплексами ПАВ с целью повышения электрохимической активности мембраны. Модифицированная МКМ увеличивает числа переноса ионов до 1 в соответствии со знаком заряда ПЭ. При этом степень модифицирования мембран можно изменять,

варьируя количество комплекса. Кроме того, привлекает возможность выбора в качестве подложки любой капиллярной системы с требуемой механической прочностью, что позволит продлить сроки службы таких композитных мембран. Повышение электрохимической активности мембран существенно для процессов электродиализа, широко используемого для очистки коллоидных растворов от электролитов, опреснения воды, удаления солей из концентрированных суспензий и паст, грунтов, извлечения ионов из промышленных стоков.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ming-Ming Li, Shan-Jing Yao. Preparation of polyelectrolyte complex membranes based on sodium cellulose sulfate and poly(dimethylidiallylammonium chloride) and its permeability properties// J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – Vol. 112, № 1. – P. 402-409. DOI: 10.1002/app.29407
- [2] Meier-Haack J., Rieser T., Lenk W., Lechmann D., Berwald S., Schwarz S. Effect of polyelectrolyte complex layers on the separation properties and the fouling behavior of surface and bulk modified membranes// Chem. Eng. Technol. – 2000. – Vol. 23, № 2. – P. 114-118.
- [3] Meier-Haack J., Müller M. Use of Polyelectrolyte Multilayer Systems for Membrane Modification Macromol. Symp. – 2002. – Vol. 188. – P. 91-103.
- [4] Peinetti A.S., De Leo L.P., González G.A., Battaglini F. A polyelectrolyte-surfactant complex as support layer for membrane functionalization // J. Colloid Interface Sci. – 2012. – Vol. 386, № 1. – P. 44-50. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.015
- [5] Кудайбергенов С.Е., Аскарова М., Бимендина Л.А., Бектуров Е.А. Образование поликомплексов на межфазной границе системы вода - бензол // Извест. НАН РК. – 1994. – № 6. – С. 70-75.
- [6] Абилов Ж. Поликомплексы синтетических полиэлектролитов: Дис. ... докт. хим. наук. – Алматы, 1993. – 347 с.
- [7] Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Савина И.А. Электрокинетический способ определения структурных параметров ацетат-целлюлозных мембран // Коллоид. журн. – 1988. – Т. 50, № 1. – С. 162-164
- [8] Саббатовский К.Г., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Модифицирование нанофильтрационной мембраны адсорбцией катионного ПАВ // Коллоид. журн. – 1996. – Т. 58, № 5. – С. 673-676.

REFERENCES

- [1] Ming-Ming Li, Shan-Jing Yao. J. Appl. Polym. Sci., **2009**, 112, 1, (402-409) (in Eng.). DOI: 10.1002/app.29407
- [2] Meier-Haack J., Rieser T., Lenk W., Lechmann D., Berwald S., Schwarz S. Chem. Eng. Technol., **2000**, 23, 2. (114-118) (in Eng.).
- [3] Meier-Haack J., Müller M. Macromol. Symp., **2002**, 188, (91 – 103) (in Eng.).
- [4] Peinetti A.S., De Leo LP, González G.A., Battaglini FJ. Colloid Interface Sci., **2012**, 386, 1, (44-50). DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.015 (in Eng.).
- [5] Kudaibergenov S.E., Askarov M., Bimendina L.A., Bekturov E.A. News of NAS RK, **1994**, 6, 70-75 (in Russ.).
- [6] Abilov Zh. Dissertation of Doctor. Chemical. Sciences. Almaty, **1993**, 347 p. (in Russ.).
- [7] Sidorova M.P., Ermakova L.E., Savin I.A. Colloid. J., **1988**, 50, 1, (162-164) (in Russ.).
- [8] Sabbatovsky KG, Sobolev VD Churaev NV Colloid. J. **1996**, 58, 5, (673-676) (in Russ.).

СИНТЕТИКАЛЫҚ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕР ЖӘНЕ БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАРДЫҢ АССОЦИАТТАРЫМЕН МАКРОКЕУЕКТІ МЕМБРАНАЛАРДЫ ТҮРЛЕНДІРУ

Қ. И. Омарова, Қ. Б. Мусабеков, А. О. Әділбекова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: түрлендіру, макрокеуекті капрондық мембрана, ағып өту коэффициенті, поливинилпирдин, полиметакрил қышқылы, цетилтриметиламмоний бромиді, натрий додецилсульфаты.

Аннотация. Макрокеуекті капрондық мембраналарды қарама-қарсы зарядты синтетикалық полиэлектролиттер және беттік-активті заттардың негізіндегі полиэлектролиттік ассоциаттармен түрлендіру жүргізілді. Беттік активті заттардың поликомплекстерінің түрлендіргіш әсері иондардың тасымалдану сандарымен бағаланды. Поликомплексстердің макрокеуекті капрондық мембранада бекітілуін арттыру үшін полистиролдың әртүрлі мөлшері бар бензолды ерітінді қосылды. Полистиролдың оңтайлы мөлшері (30% салм.) анықталды. Түрлендірілген мембрана полиэлектролит макромолекуласына қарама-қарсы зарядталған ионның тасымалдану санын арттырады.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 63 – 70

**THE USE OF MINERAL ACIDS
FOR MODIFYING THE HUMIC ACIDS****G. O. Nurgalieva, Z. K. Bayakhmetova, U. Zh. Dzhusipbekov**

JSC “Institute of chemical sciences named after A. B. Bekturov”, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: N_gulzipa@mail.ru

Key words: humic acid, nitric and sulfuric acid, modification, oxidation, carboxyl and phenolic group.

Abstract. The paper discusses the process of modifying the laws of humic acids, dilute solutions of sulfuric and nitric acids. When reacting with sulfuric and nitric acids, humic acids formed more active form, which undergo degradation more easily than not modified humic acid. An analysis of the data revealed that the treatment with mineral acids, humic acids reactions of oxidation and hydrolytic degradation and demineralization of organic molecule. The chemical analysis and methods of IRS, DTA and REM are to determine the composition and properties of the modified samples of humic acids. It is shown a complexity of the composition of the samples, calculated elemental analysis for values of H/C show appearance of a modified structure of humic acids of aliphatic structures. Changing the atomic ratio of O/C from 0,40 to 0,48 indicate that the samples are characterized by nitric modified high content of oxygen-containing groups modified than sulfuric acid. Based on functional analysis it is revealed that the content modification enhances carboxyl and phenolic hydroxyl groups. The results of the thermal analysis indicate that the modification of humic acid of sulfuric and nitric acids contributes to the formation of thermally more stable molecules.

УДК 547.992

**ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ
ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ****Г. О. Нурғалиева, З. К. Баяхметова, У. Ж. Джусипбеков**

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

Ключевые слова: гуминовая кислота, азотная и серная кислота, модификация, окисление, карбоксильная и фенольная группа.

Аннотация. В работе рассмотрены закономерности процесса модификации гуминовых кислот разбавленными растворами серной и азотной кислот. При взаимодействии серной и азотной кислот с гуминовыми кислотами образуются более активные формы, которые значительно легче подвергаются деструкции, чем немодифицированная гуминовая кислота. В результате анализа полученных данных установлено, что при обработке гуминовых кислот минеральными кислотами протекают реакции окислительно-гидролитической деструкции и деминерализации органической молекулы. Химическим анализом и методами ИКС, ДТА и РЭМ определены состав и свойства модифицированных образцов гуминовых кислот. Показана сложность состава исследуемых образцов. Рассчитанные по результатам элементного анализа значения H/C показывают появления в структуре модифицированных гуминовых кислот алифатических структур. Изменение атомных отношении O/C от 0,40 до 0,48 свидетельствуют, что образцы, модифицированные азотной кислотой характеризуются большим содержанием кислородсодержащих групп, чем модифицированные серной кислотой. На основании данных функционального анализа выявлено, что модификация способствует повышению содержания карбоксильных и фенольных гидроксильных групп. Результаты термического анализа показывают, что модификация гуминовых кислот серной и азотной кислотами способствует образованию термически более устойчивых молекул.

Гуминовые вещества представляют группу сложных природных многофункциональных высокомолекулярных соединений, содержащих ароматические и гидроароматические структуры и периферийную часть. Благодаря высокой химической активности гуминовые соединения участвуют в различных реакциях. Вследствие этого гуминовые кислоты могут быть использованы в качестве сорбентов и детоксикантов неорганических и органических веществ [1-6], а химическая модификация способствует повышению их сорбционных и протекторных свойств [7-13]. Проведенный анализ научной литературы показал, что модификацию гуминовых соединений в основном осуществляют путем сополимеризации и сополиконденсации гуминовых кислот с синтетическими полимерами и органическими веществами в присутствии различных инициаторов. Для модификации применяют также методы озонирования, галогенирования и окисления азотной кислотой. Эти процессы осуществляются в «жестких условиях» с использованием высоких температур, концентрированных растворов и катализаторов. При этом большинство существующих методов модификации гуминовых соединений направлено на изучение их структуры. В связи с этим, важнейшей задачей является проведение процесса модификации в «мягких условиях» и получение модифицированных гуминовых веществ с заданными химическими свойствами.

Целью данной работы является исследование процесса модификации гуминовых кислот разбавленными растворами серной и азотной кислот и определение влияния природы кислотного реагента на состав и свойства модифицированных гуминовых кислот.

Материал и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали гуминовую кислоту, выделенную из бурых углей Ой-Карагайского месторождения (Алматинская обл.), которая имеет следующую характеристику, в мас. %: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 38,42; C^{daf} – 60,17; H^{daf} – 4,20; O^{daf} – 28,09; N^{daf} – 1,43. Для модификации гуминовой кислоты использовали 1% растворы серной и азотной кислот, процесс проводили в течение 120 мин при температуре 20°C и соотношении Т:Ж = 1:3.

ИК-спектроскопическое исследование проводили на ИК-Фурье-спектрометре модели «Thermo Electron» (фирма Nicolet 5700, США) в диапазоне волновых чисел 4000-400 cm^{-1} . Термогравиметрические анализы осуществляли на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdey фирмы «МОМ» (Будапешт) в воздушной среде в диапазонах температур от 20 до 1000°C, режим нагрева – динамический ($dT/dt = 10$ град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 300 мг. Чувствительность измерительных систем прибора для всех проб устанавливалась одинаковой: $TG=100 \text{ мг}=500 \mu\text{V}$, $DTA=250 \mu\text{V}$, $DTG=500 \mu\text{V}$, $T=500 \mu\text{V}$. Микроструктуру полученных образцов исследовали на электронно-зондовом микроанализаторе «JXA-8230» фирмы JEOL (Япония) при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 100 нА.

Выход гуминовых кислот в исследуемых образцах определяли по стандартному методу [14], количество карбоксильных групп и фенольных гидроксидов устанавливали кальций-ацетатным и баритовым методами [15].

Результаты и их обсуждение

Химическими и физико-химическими методами установлен состав и свойства модифицированных серной и азотной кислотами образцов гуминовых кислот.

Из результатов элементного анализа (таблица 1) следует, что полученные образцы по содержанию С, Н, N и О не входят за рамки, установленные для гуминовых соединений [14, 17]. Данные элементного анализа показывают изменения, происходящие в структуре полученных образцов. Так, из результатов, приведенных в таблице 1 видно, что содержания углерода уменьшается. Это свидетельствует об углублении процессов окисления, протекающего как по алифатической, так и по ароматической части. Такая же закономерность в уменьшении содержания водорода обусловлена разной степенью гидролитических изменений, происходящих под действием серной и азотной кислот. Незначительное изменение содержания атомов азота обусловлено присутствием в гуминовых соединениях устойчивых азотсодержащих фрагментов. Установлено, что в образце

МСГК-1 атомное отношение Н/С составляет 0,81, а в образце МАГК-1 – 0,74. Увеличение этого показателя для модифицированных образцов свидетельствует о появлении в их структуре алифатических структур. Изменение атомного отношения О/С от 0,40 до 0,48 свидетельствует о различной степени окисленности полученных образцов и возрастании количества гидроксильных (спиртовых и фенольных), карбоксильных, хинонных и др. кислородсодержащих групп в их структуре.

Таблица 1 – Элементный анализ модифицированных образцов гуминовых кислот

Образцы	Весовые, %				Атомные, %				Атомные соотношение	
	С	Н	N	О	С	Н	N	О	Н/С	О/С
МСГК-1	58,25	3,90	1,55	31,10	44,91	36,12	1,02	17,97	0,81	0,40
МАГК-1	55,41	3,46	1,68	34,82	44,13	33,27	1,16	20,97	0,74	0,48

МСГК – модифицированная серной кислотой гуминовая кислота; МАГК – модифицированная азотной кислотой гуминовая кислота

На основании данных функционального анализа (таблица 2) установлено, что повышение суммарного содержания карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, по-видимому, связано с увеличением глубины окислительно-гидролитической деструкции органической молекулы, заключающейся в разрыве ангидридных, эфирных и сложно-эфирных связей и деминерализацией гуминовых кислот при обработке минеральными кислотами [17]. Различное содержание карбоксильных групп, принадлежащих к алифатическим и ароматическим фрагментам, обладающих различной функциональной активностью может оказывать влияние на сорбционную способность модифицированных гуминовых кислот. Например, при модификации гуминовых кислот серной кислотой содержание карбоксильных групп и фенольных гидроксильных групп составляет соответственно 2,0516 и 0,5394 мг-экв на 100 г органической массы, а при использовании для модификации азотной кислоты соответственно – 2,1884 и 0,5736 мг-экв/г.

Таблица 2 – Изменение содержания функциональных групп в модифицированных образцах

Образцы	Содержание кислых групп, мг-экв/г		
	COOH	ОН _{фен.}	COOH+ОН _{фен.}
МСГК-1	2,0516	0,5394	2,5910
МАГК-2	2,1884	0,5736	2,7620

Как известно, число характеристических полос поглощения атомных групп, их интенсивность и положение максимумов, наблюдаемых на ИК-спектрах, дают представление о строении индивидуального соединения или о компонентном составе сложных веществ [15, 16, 18]. Например, анализ данных ИКС (рисунок 1) свидетельствует о многокомпонентности и сложности состава исследуемых образцов. Так, широкие интенсивные полосы с максимумом поглощения при 3420-3400 и 3140-3100 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями ОН-групп различного характера, связанных межмолекулярными водородными связями. Среди других групп в области 3140-3100 см⁻¹ заметным поглощением могут обладать группы N-H в структуре амида и аминов, связанных также водородными связями, однако их содержание в гуминовых кислотах мало по сравнению с ОН-группами и их роль в формировании данной полосы, вероятно, невелика. Полосы поглощения в области 1720-1700 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям -C=O-связей карбоновых кислот, при 1620-1600 см⁻¹ – валентным колебаниям сопряженных двойных связей С=C ароматических фрагментов, также С=О и COO-групп, в области 1400-1390 и 1260-1240 см⁻¹ – связям С-О карбоновых кислот, сложных эфиров, О-Н фенолов; при 1145-1140 см⁻¹ – деформационным колебаниям О-Н групп спиртов; в области 860-850, 620-610 см⁻¹ – деформационным колебаниям С-Н в гетероциклических ароматических соединениях. Из рисунка 1 видно, что модификация гуминовых кислот серной и азотной кислотами способствует увеличению интенсивности указанных полос поглощения.

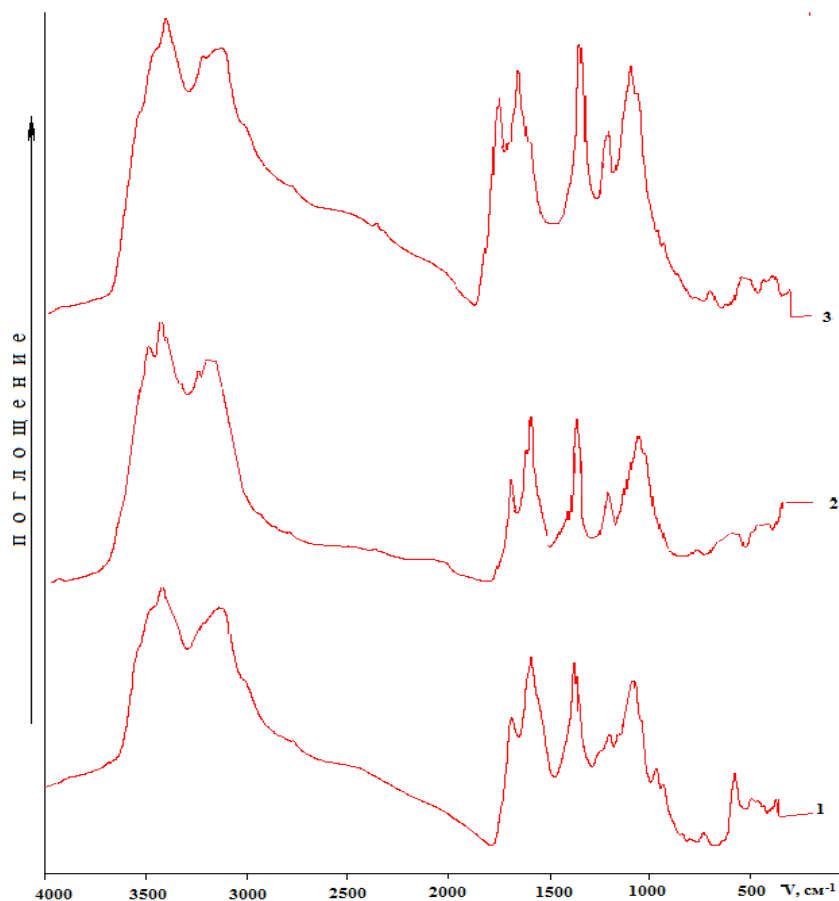


Рисунок 1 – ИК-спектры немодифицированных (1), модифицированных серной (2) и азотной (3) кислотами образцов гуминовых кислот

Методом термического анализа изучено влияние модификации минеральными кислотами на структуру гуминовых кислот (рисунок 2). Установлено, что обработка гуминовой кислоты серной и азотной кислотами изменяет общий характер термических кривых. На кривых модифицированных образцов имеются пять пиков: на начальных стадиях нагрева до $<200^{\circ}\text{C}$ протекают дегидратационные процессы, экзотермический эффект в интервале $400-440^{\circ}\text{C}$ связан расщеплением макромолекулы гуминовых кислот и частичным окислением алифатических структур. Характерной для этого интервала является термическая деструкция кислородсодержащих фрагментов гуминовых кислот, в частности, различных функциональных групп [19, 20], тепловые эффекты при $550-570$ и $600-650^{\circ}\text{C}$ обусловлены со вторичными процессами ароматизации и конденсации, деструкцией скелетных углерод-углеродных и углерод-кислородных мостичных структурных связей. Кривые потери веса указанных образцов зафиксировали выброс в атмосферу от ~ 63 до $\sim 83\%$ углекислого газа. Тепловые эффекты при $800-810$ и $900-920^{\circ}\text{C}$ связаны разрушением минеральной части и образованием оксидов металлов. Полученные данные свидетельствуют, что модификация гуминовых кислот серной и азотной кислотами приводит к изменению не только минеральной, но и органической части, т.е. меняется величина пиков, происходит смещение их максимумов в более высокотемпературную область.

На рисунке 3 приведены электронно-микроскопические снимки исследуемых образцов, которые представлены зернами различной величины. Структура и внешний вид модифицированных образцов (рисунок 3 б и в) значительно различаются по сравнению с немодифицированным образцом гуминовой кислоты (рисунок 3 а). Модифицированные образцы состоят из более мелких частиц. Форма частиц преимущественно неправильная. Наблюдаются редкие крупные частицы, имеющие игольчатую форму.

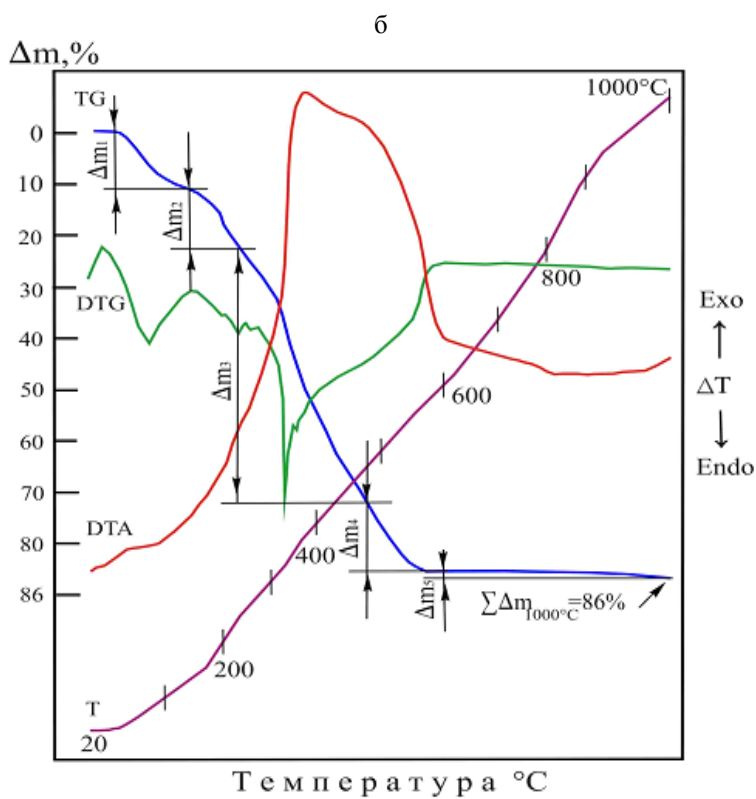
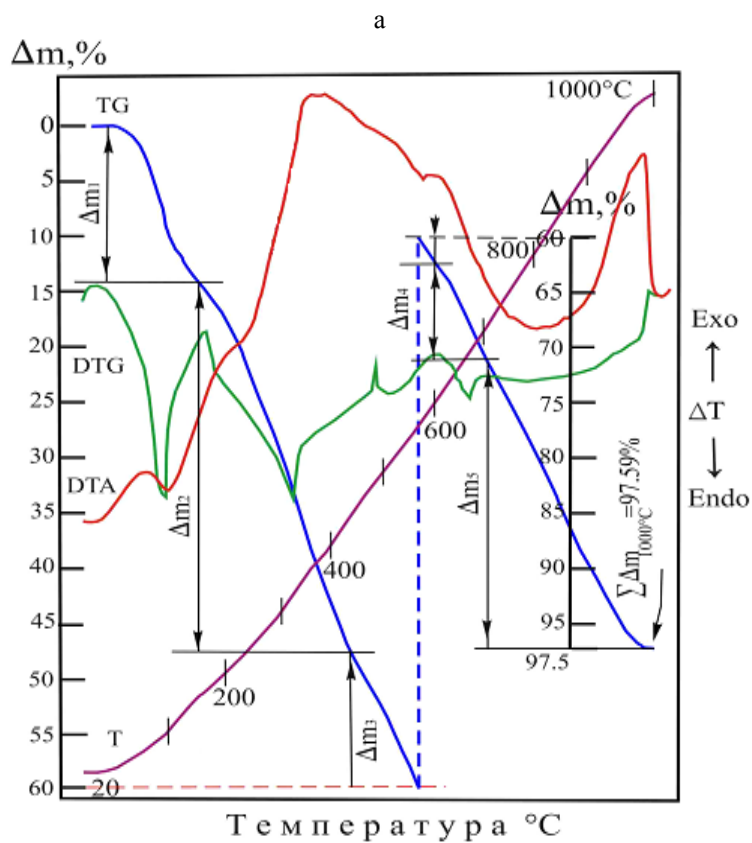


Рисунок 2 – Термограммы образцов гуминовых кислот, полученных при модификации серной (а) и азотной (б) кислотами

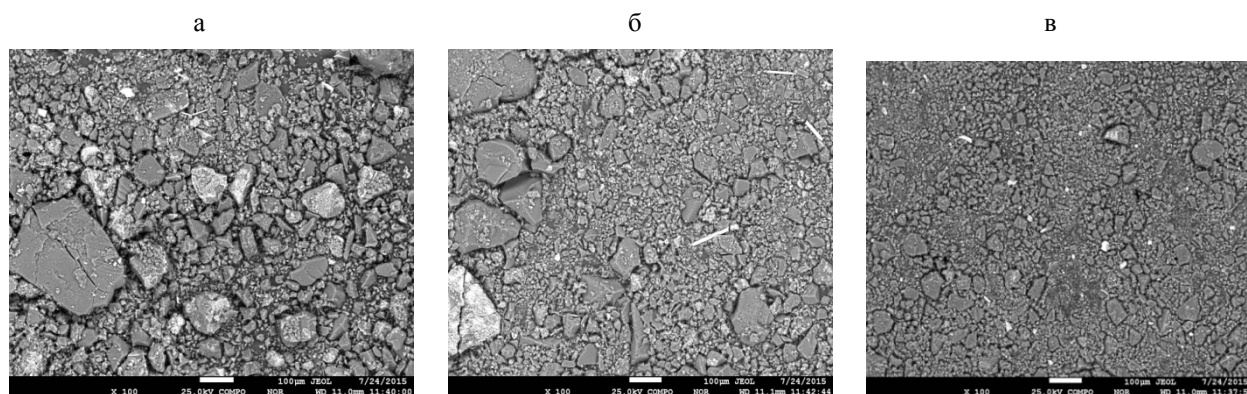
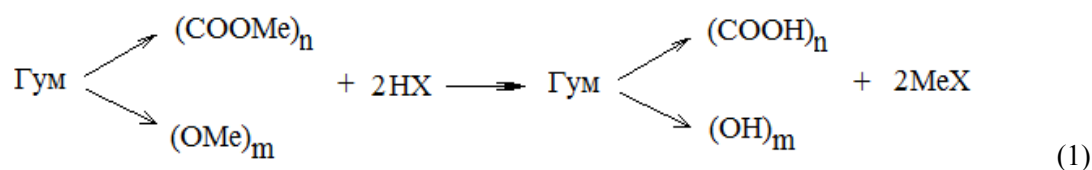


Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок немодифицированных (а), модифицированных серной (б) и азотной (в) кислотами образцов гуминовых кислот

Гуминовые соединения характеризуются сложностью состава, наличием разнообразных функциональных групп при ароматических ядрах и алифатических цепях [1-6]. Молекулярное строение гуминовых веществ отличается резко выраженной гетерогенностью, нерегулярностью, большим набором структурных фрагментов. Вследствие этого трудно представить химизм процесса модификации гуминовых кислот разбавленными растворами минеральных кислот. Однако, исходя из вышеизложенного, а также на основании результатов химических и физико-химических исследований можно предположить, что в результате взаимодействия серной и азотной кислот с активными центрами, имеющимися в гуминовых кислотах происходит изменение силы меж- и внутримолекулярных связей органической молекулы. При этом образуются более активные формы, которые значительно легче подвергаются деструкции, чем исходная немодифицированная гуминовая кислота. При обработке гуминовых кислот возможно протекание комплекса реакций: окисления, гидролитической деструкции, деметилирования, электрофильного замещения боковых цепей органической молекулы. Вероятно, оксидеструкция органической молекулы гуминовых кислот приводит к образованию кислородсодержащих функциональных групп: $R-R_1-CH_3 \rightarrow R-R_1-COOH$, $R-R_1-CH_2-R_2 \rightarrow R-R_1-CO-R_2$ или $R-R_1-CO-O-R_2$, $Ar-H \rightarrow Ar-OH \rightarrow Ar=O$ (хинон) и др.

Гуминовые кислоты содержат большое количество карбоксильных и фенольных групп, в которых активный водород в той или иной степени замещен металлами, главным образом поливалентными (Ca, Mg, Fe и др.). При обработке гуминовых кислот разбавленными растворами серной и азотной кислот зольность снижается от 10,05 до 7,12%, что свидетельствует о разрушении органо-минеральных связей. Деминерализацию гуминовых кислот можно представить следующим уравнением:



где Гум – гуминовые соединения, состоящие из алифатических и ароматических молекул; Me – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и др. металлы; X – NO_3^- , SO_4^{2-} .

Выводы. Химическими и физико-химическими методами установлен состав и свойства модифицированных серной и азотной кислотами гуминовых кислот. Выявлено, что состав и свойства исследуемых образцов зависит от природы модификатора. Изменение атомного отношения O/C от 0,40 до 0,48 свидетельствует о различной степени окисленности модифицированных образцов и возрастании количества гидроксильных (спиртовых и фенольных), карбоксильных, хинонных и др. кислородсодержащих групп в их структуре. Повышение суммарного содержания карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, принадлежащих к алифатическим и ароматическим фрагментам, может оказывать влияние на сорбционную способность модифицированных гуминовых кислот. Результаты ИКС, ДТА и РЭМ показывают изменения структуры модифи-

цированных образцов и сложность их состава. Из данных термического анализа следует, что модификация способствует образованию термически более устойчивых молекул. На основании проведенных исследований установлены закономерности процессов, протекающих при модификации гуминовых кислот разбавленными растворами серной и азотной кислот. Выявлено, что при обработке гуминовых кислот серной и азотной кислотами происходит окислительно-гидролитическая деструкция органической молекулы, разрушение органо-минеральных связей, приводящие к изменению функционального и элементного состава, а также структуры и свойств немодифицированного образца.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Хантургаева Г.И., Жамбалова Б.С. Сорбция меди и цинка из модельных растворов гуминовыми кислотами // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – № 16. – С. 143-146.
- [2] Yulin Tang, Song Liang, Shuili Yu, Naiyun Gao, Jun Zhang, Haicheng Guo, Yilong Wang. Enhanced adsorption of humic acid on amine functionalized magnetic mesoporous composite microspheres // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2012. – Vol. 406. – P. 61–67.
- [3] Сивакова Л. Г., Лесникова Н. П., Ким Н. М., Ротова Г. М. Физико-химические свойства гуминовых веществ // Вестник Кузбасского гос. техн. университета. – 2007. – № 2. – С. 88-91.
- [4] Chon J.K., Lee K.J., Yun J.I. Sorption of cobalt (II) on soil: effects of birnessite and humic acid // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2012. – № 2. – P. 511-517.
- [5] Демичева Ю.Л., Пузырева В.М. Гуминовые вещества как природные сорбенты // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2010. – № 2. – С. 32-36.
- [6] Перминова И. В. Гуминовые вещества - вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. – 2008. – № 1. – С. 25-30.
- [7] Deng Sh., Bai R.B. Aminated polyacrylonitrile fibers for humic acid adsorption: behaviors and mechanisms // Environ. Sci. Technol. – 2003. – Vol. 37. – P. 5799-5805.
- [8] Pingxiao Wu, Qian Zhang, Yaping Dai, Nengwu Zhu, Zhi Dang, Ping Li, Jinhua Wu, Xiangde Wang. Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Cr (III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite // Geoderma. – 2011. – Vol. 164. – P. 215-219.
- [9] Яркова Т.А. Химическая модификация торфяных гуминовых кислот как метод повышения их комплексообразующих свойств и биологической активности: автореф... канд. хим. наук.: 17.05.07. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 19 с.
- [10] Малышенко Н.В., Демина Е.А., Жеребцов С.И., Смотрина О.В., Исмагилов З.Р. Сорбция катионов цинка из водных растворов нативными и модифицированными гуминовыми кислотами // Химическая технология. – 2003. – № 19. – С. 39-45.
- [11] Ветрова О.В., Бурметьева М.С., Гавриленко М.А. Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметиленгуанидина // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – № 3. – С. 18-21.
- [12] Janos P., Kormunda M., Novak F., Zivotsky O., Fuotova J., Pilarova V. Multifunctional humate-based magnetic sorbent: Preparation, properties and sorption of Cu (II), phosphates and selected pesticides // React. and Funct. Polym. – 2013. – Vol. 73, № 1. – P. 46-52.
- [13] Andre C., Thomassin M., Berthelot A. A stepwise stoichiometric representation to confirm the dependence of pesticide/humic acid interactions on salt concentration and to test the performance of a silica bonded humic acid column. // Anal. Chem. – 2006. – Vol. 78. – P. 873-882/
- [14] ГОСТ 9517-1994. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. Введ. 1997-01-01. – Минск: Изд-во стандартов, 1996. – 8 с.
- [15] Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: МГУ, 1981. – 271 с.
- [16] Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
- [17] Днепровский А.С., Темникова Т.К. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1991. – 559 с.
- [18] Tan K.H. Humic Matter in Soil and the Environment. – N.Y.-Basel: Marcel Dekker Inc., 2003. – 386 p.
- [19] Кундель Х.А., Иоонас Р.Э., Ефимов В.М., Биттер Л.А. Дериватографическое исследование процесса термического разложения горючих сланцев // Химия твердого топлива. – 1981. – № 1. – С. 65-71.
- [20] Сапунов В.А., Кучеренко В.А., Братчун В.И. Термическая деструкция ископаемых углей в присутствии гидроксида калия // Химия твердого топлива. – 1986. – № 6. – С. 51-54.

REFERENCES

- [1] Budaeva A.D., Zoltoev E.V., Hanturgaeva G.I., Zhambalova B.S. Himija v interesah ustojchivogo razvitija, **2008**, 16, 143-146 (in Russ.).
- [2] Yulin Tang, Song Liang, Shuili Yu, Naiyun Gao, Jun Zhang, Haicheng Guo, Yilong Wang. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2012**, 406, 61-67 (in Eng.).
- [3] Sivakova L. G., Lesnikova N. P., Kim N. M., Rotova G. M. Vestnik Kuzbasskogo gos. teh. universiteta, **2007**, 2, 88-91 (in Russ.).
- [4] Chon J.K., Lee K.J., Yun J.I. J. Radioanal. Nucl. Chem., **2012**, 2, 511-517 (in Eng.).

- [5] Demicheva Ju.L., Puzyreva V.M. Izvestija Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Nauki o zemle, **2010**, 2, 32-36 (in Russ.).
- [6] Perminova I. V. Himija i zhizn', **2008**, 1, 25-30 (in Russ.).
- [7] Deng Sh., Bai R.B. Environ. Sci. Technol., **2003**, 37, 5799-5805 (in Eng.).
- [8] Pingxiao Wu, Qian Zhang, Yaping Dai, Nengwu Zhu, Zhi Dang, Ping Li, Jinhua Wu, Xiangde Wang. Geoderma, **2011**, 164, 215-219 (in Eng.).
- [9] Jarkova T.A. Himicheskaja modifikacija torfjanyh guminovyh kislot kak metod povysheniya ih kompleksoobrazujushih svojstv i biologicheskoy aktivnosti: avtoref... kand.him.nauk.: 17.05.07. M.: RHTU im. D. I. Mendeleeva, **2007**, 19 (in Russ.).
- [10] Malysenko N.V., Demina E.A., Zherebcov S.I., Smotrina O.V., Ismagilov Z.R. Himicheskaja tehnologija, **2003**, 19, 39-45 (in Russ.).
- [11] Vetrova O.V., Burmet'eva M.S., Gavrilenko M.A. Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta, **2013**, 3, 18-21 (in Russ.).
- [12] Janos P., Kormunda M., Novak F., Zivotsky O., Fuotova J., Pilarova V. React. and Funct. Polym., **2013**, 73, 1, 46-52 (in Eng.).
- [13] Andre C., Thomassin M., Berthelot A. Anal. Chem., **2006**, 78, 873-882 (in Eng.).
- [14] GOST 9517-1994. Solid fuel. Methods of determination of the humic acids yield. Vved. 1997-01-01. Minsk.: Izd-vo standartov, **1996**, 8 (in Russ.).
- [15] Orlov D.S., Grishina L.A. Practical course in humus chemistry. M.: MGU, **1981**, 271 (in Russ.).
- [16] Orlov D.S. Acid soils and have a general theory of humification. M.: Izd-vo MGU, **1990**, 325 (in Russ.).
- [17] Dneprovskij A.S., Temnikova T.K. Theoretical bases of organic chemistry. L.: Himija, **1991**, 559 (in Russ.).
- [18] Tan K.H. Humic Matter in Soil and the Environment. N.Y.-Basel: Marcel Dekker Inc., **2003**, 386 p (in Eng.).
- [19] Kundel' H.A., Ioonas R.Je., Efimov V.M., Bitter L.A. Himija tverdogo topliva, **1981**, 1, 65-71 (in Russ.).
- [20] Sapunov V.A., Kucherenko V.A., Bratchun V.I. Himija tverdogo topliva, **1986**, 6, 51-54 (in Russ.).

МИНЕРАЛДЫ ҚЫШҚЫЛДАРДЫ ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫН ТҮРЛЕНДІРУГЕ ҚОЛДАНУ

Г. О. Нұрғалиева, З. К. Баяхметова, Ө. Ж. Жүсіпбеков

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

Түйін сөздер: гумин қышқылы, күкірт және азот қышқылдары, түрлендіру, тотығу, карбоксил және фенол топтары.

Аннотация. Жұмыста гумин қышқылдарын күкірт және азот қышқылдарының сұйытылған ерітінділерімен түрлендіру үрдісінің заңдылықтары қарастырлығын. Күкірт және азот қышқылдары гумин қышқылымен әрекеттескенде түрлендірілмеген гумин қышқылына қарағанда деструкцияға оңай түсетін белсенді түрлері түзіледі. Алынған нәтижелерді талдау арқылы гумин қышқылдарын минералды қышқылдармен өңдегенде органикалық молекуланың тотығу-гидролитикалық деструкция және минералсыздану реакциялары жүретіндігі анықталды. Химиялық талдау, ИҚС, ДТА және РЭМ әдістерімен түрлендірілген гумин қышқылдарының үлгілерінің құрамы мен қасиеттері анықталды. Зерттелген үлгілердің құрамының күрделілігі айқындалды. Элементтік талдау нәтижелері бойынша есептелген Н/С атомдық қатынасы түрлендірілген гумин қышқылдарының құрылымында алифаттық құрылымдардың пайда болғандығын көрсетеді. О/С қатынасының 0,40-тан 0,48-ге дейін өзгеруі азот қышқылымен түрлендірілген үлгілердің күкірт қышқылымен түрлендірілгенге қарағанда құрамында оттегі бар топтардың мөлшерінің көптігімен сипатталатындығын көрсетеді. Функционалдық талдау нәтижелері негізінде түрлендіру үрдісінің карбоксил және фенол топтарының мөлшерінің артуына ықпал ететіндігі айқындалды. Термиялық талдау нәтижелері гумин қышқылдарын күкірт және азот қышқылдарымен түрлендіру термиялық тұрақты молекулалардың түзілуіне әсер ететіндігін көрсетті.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 71 – 76

**DISSOLUTION OF IRON ELECTRODE IN NITRIC ACID
AT POLARIZATION OF NONSTATIONARY CURRENT****G. N. Zhylysbayeva¹, A. B. Baeshov², M. M. Khamitova¹, B. E. Myrzabekov²**¹H. A. Yassavi Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan,²Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: myrzabekbegzat@mail.ru

Key words: electrochemistry, electrolysis, iron (II) nitrate, alternating current, polarization.

Abstract. In the research it was received inorganic compound of nitrate of iron (II) at polarization of the alternating current with 50 Hz frequency of iron electrode. Electrochemical behavior of iron was all-round studied in the acid medium. As a electrode was used the iron plate and graphite rod and as a electrolyte was used nitric acid. On the dissolution for the current efficiency of the iron electrode during polarization by the alternating current the following parameters were studied: current density, concentration of electrolyte, duration of electrolysis, temperature of electrolyte and frequency of current. According to the results of the experiment there were calculated the order of oxidation reaction of the iron electrode and activation energy which are respectively equal to 0,17 and 2,6 kJ / mol. It is established that the basic process for oxidization of iron is taken place in the diffusive mode. Determined the following optimal parameters of iron dissolution (CO = 98%): the current density on the iron - 200 A/m²; current density for graphite electrodes - 20 kA/m²; the concentration of nitric acid - 2.5 n; solution temperature - 80 °C and AC frequency - 50 Hz. The possibility of the development of effective methods of obtaining electrochemical nitrate iron compounds by a pair of polarized electrodes iron - graphite alternating current.

ӘОЖ 541.13

**СТАЦИОНАРЛЫ ЕМЕС ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН
ТЕМІР ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ АЗОТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРТІНДІСІНДЕ ЕРУІ****Г. Н. Жылысбаева¹, А. Б. Баешов², М. М. Хамитова¹, Б. Э. Мырзабеков²**¹Қ. А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,²«Д. В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан**Түйін сөздер:** электрохимия, электролиз, темір (II) нитраты, айнымалы ток, поляризация.

Аннотация. Ғылыми жұмыста темір электродын жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялай отырып, оның бейорганикалық қосылысы – темір (II) нитратының түзілу заңдылықтары қарастырылды. Зерттеулерде электродтар ретінде темір пластинкасы мен графит электроды, ал электролит ретінде азот қышқылы қолданылды. Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі темір электродының еруінің ток бойынша шығымына: айнымалы ток тығыздығының, қышқыл концентрациясының, электролиз ұзақтығының, электролит температурасының және айнымалы ток жиілігінің әсерлері қарастырылды. Эксперимент нәтижесі бойынша темір электродының тотығу реакция ретінің мәні 0,17-ге, ал активтендіру энергиясы - 2,6 кДж/моль-ге тең екендігі есептелінді және темірдің поляризациялануы диффузиялық режимде жүретіндігі анықталды. Темірдің еруінің оңтайлы жағдайлары (ТШ=98%) анықталды, олар: темір электродындағы ток тығыздығы 200 А/м², графит электродындағы ток тығыздығы 20 кА/м², азот қышқылының концентрациясы 2,5н, ертінді температурасы 80⁰С және айнымалы ток жиілігі 50 Гц құрады. Темір - графит электродтар жұбын айнымалы токпен поляризациялау арқылы, осы металдың нитратты қосылыстарын алудың электрохимиялық ұтымды тәсілдерін ұйымдастыруға мүмкіндік беретіндігі көрсетілді.

Қазіргі таңда электрохимиялық әдістер арқылы қалдықсыз технологияны жасау және оны жетілдіру шаралары бірқатар экологиялық мәселені шешудің тиімді әдісі болып отыр [1-6]. Осыған орай, металдардың электрохимиялық қасиетін жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы ток қатысында зерттеуге арналған жұмыстар ғылыми және практикалық тұрғыда құнды. Жүргізілген жұмыстардың нәтижелері көптеген металдардың тұздарын алудың қарапайым тәсілдерін жасаудың тиімді мүмкіндіктерін көрсетеді [7-17].

Айнымалы токпен поляризациялау арқылы әртүрлі металдардың бейорганикалық қосылыстарын алу әдісінің бірқатар артықшылықтары бар екендігі белгілі.

Бұл зерттеу жұмысы темір – графит электродтар жұбының электрохимиялық қасиетін, жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы ток қатысында азот қышқылы ерітіндісінде зерттеуге арналған. Темірдің электрохимиялық еруі айнымалы ток кезінде темір электродтарына берілген әртүрлі ток тығыздығына, электролит концентрациясына, электролиз уақыты мен ерітінді температурасына және ток жиілігіне тәуелді қарастырылған. Жүргізілген жүйелі зерттеулер негізінде құрамында темірі бар қосылыстарды айнымалы токпен поляризациялау арқылы ерітіп, олардан темірдің маңызды қосылыстарын синтездеуге болатындығы анықталған.

Жұмыстың мақсаты: Өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен темір – графит электродтар жұбын поляризациялау арқылы – темір (II) нитратын алу. Темір электродтарын электрохимиялық әдіспен азот қышқылы ерітіндісінде ерітіп, еру процесінде әртүрлі параметрлердің әсерін зерттеу.

Темір электродтарын қышқыл ортада айнымалы токпен поляризациялағанда, анодтық жартылай периодта (1) реакциясы бойынша ери алады [19-20]



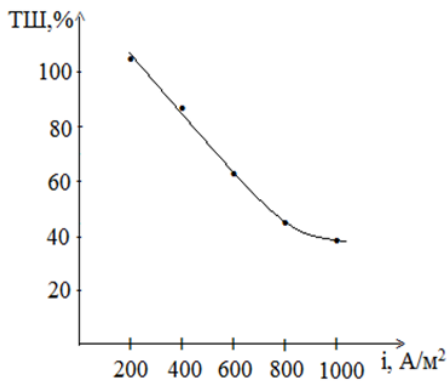
Айнымалы токтың катодтық жартылай периодында темір электродының бетінде нитрат иондарының тотықсыздануы және сутегі бөліну реакциясы жүруі мүмкін:



Ерітінді көлемінде түзілген темір (II) иондары нитрат иондарымен әрекеттеседі:

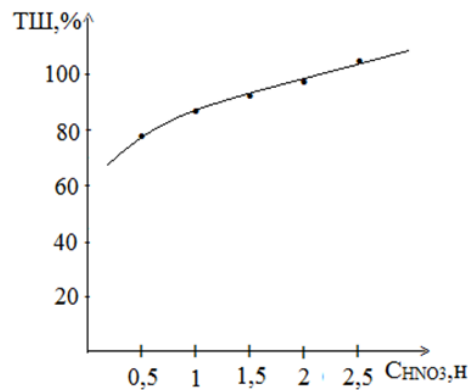


Көмекші графит электродындағы ток тығыздығын тұрақты 40кА/м²-ға ұстай отырып, темір электродындағы ток тығыздығын 200-1000 А/м² аралығында өзгеруінің металдың еруінің ток бойынша шығымына әсері жан-жақты зерттелді. Темірдің еруінің ток бойынша шығымы айнымалы токтың анод жартылай периодына есептелді. Ток тығыздығы артқан сайын темір электродының еруінің ток бойынша шығымы 105%-39,3%-ға дейін төмендейтіні байқалды (1-сурет). Мұны нитрат иондарының тотықтырғыш қасиетіне орай, жоғары ток тығыздықтарында электрод бетінде түзілген оксидтік қабаттың қалыңдауымен және темір электродының пассивтеле бастауымен түсіндіруге болады.



$i_c = 40 \text{ кА/м}^2$; $t = 20^0\text{С}$; $\tau = 0,5 \text{ сағ}$; $C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ н}$; $\nu = 50 \text{ Гц}$.

1-сурет – Темір (II) ионының түзілуінің ток бойынша шығымына айнымалы ток тығыздығының әсері



$i_c = 40 \text{ кА/м}^2$; $i_{\text{Fe}} = 400 \text{ А/м}^2$; $t = 20^0\text{С}$; $\tau = 0,5 \text{ сағ}$; $\nu = 50 \text{ Гц}$.

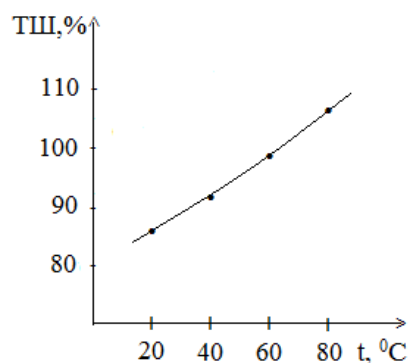
2-сурет – Темір(II) иондарының ток бойынша шығымына электролит концентрациясының әсері

Темір (II) иондарының тоқ бойынша шығымына азот қышқылы концентрациясының әсері 2-суретте берілген. Азот қышқылы концентрациясын 2,5 н-ға дейін жоғарылатқанда темір (II) иондарының түзілуінің тоқ бойынша шығымы біртіндеп артады.

Бұл құбылыс химиялық реакцияның жылдамдығының өсуімен түсіндіріледі. Зерттеу нәтижесі бойынша темір электродының тотығу реакциясының реті 0,17-ге тең.

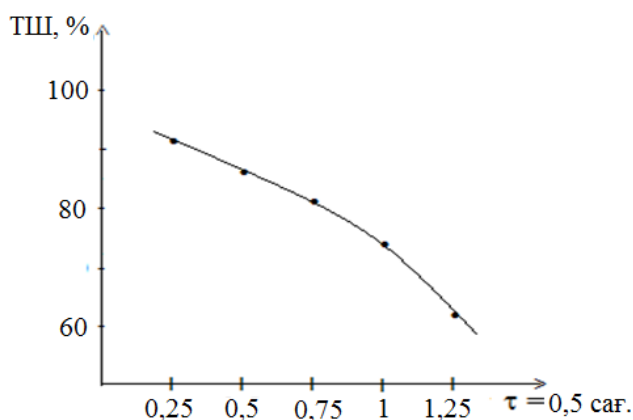
Темір электродының қышқыл ортадағы электрохимиялық қасиетін айнымалы тоқпен поляризациялау кезіндегі тоқ бойынша шығымына температураның әсері 3-суретте көрсетілген. Зерттеу нәтижелері бойынша 400 A/m^2 айнымалы тоқ тығыздығында ерітінді температурасын 20°C -тан 80°C -қа дейін жоғарылатқанда темір электроды еруінің тоқ бойынша шығымы 86% -дан 107% -ға дейін артты. Ерітінді температурасын жоғарылатқан сайын қышқыл молекулаларының активтілігі артуымен, осыған байланысты иондар қозғалғыштығының жоғарылауымен және олардың химиялық әрекеттесу реакциясының жылдамдығының артатындығымен түсіндіруге болады.

Ерітінді температурасына тәуелді алынған заңдылықтардан Аррениус теңдеуі бойынша есептелген активациялық энергия мәні $2,6 \text{ кДж/моль}$, бұл темірдің поляризациялану реакциясының диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.



$$i_c = 40 \text{ кА/м}^2; i_{\text{Fe}} = 400 \text{ А/м}^2; C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ н}; \\ \tau = 0,5 \text{ сағ}; \nu = 50 \text{ Гц}.$$

3-сурет – Темір (II) иондарының тоқ бойынша шығымына ерітінді температурасының әсері



$$i_c = 40 \text{ кА/м}^2; i_{\text{Fe}} = 400 \text{ А/м}^2; C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ н}; \\ t = 20^\circ\text{C}; \nu = 50 \text{ Гц}.$$

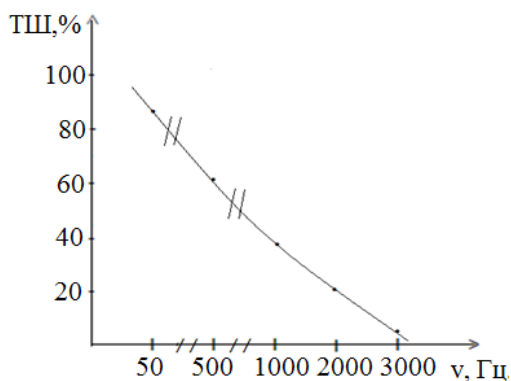
4-сурет – Темір (II) иондарының тоқ бойынша шығымына электролиз уақытының әсері

Темір электродының еруінің тоқ бойынша шығымына электролиз уақытының әсері зерттелді (4-сурет). Азот қышқылы ерітіндісінде айнымалы тоқ тығыздығын 400 А/м^2 , электролиз ұзақтығын 0,25 сағаттан 1,25 сағатқа дейін арттырғанда темір электродының еруінің тоқ бойынша шығымы 91% -дан 62% -ға дейін төмендейтінін байқадық. Электролиз уақытының артуымен концентрациялық поляризацияның орын алуымен түсіндіруге болады. Сондай-ақ бұл құбылысты уақыт өте темір электродының беті оксидтік пленкамен қапталып, пассивтеле бастауымен де байланысты болуы мүмкін. Айнымалы тоқпен поляризацияланған темір - графит электродтар жұбында, графиттегі тоқ тығыздығының, темір электродының еруінің тоқ бойынша шығымына әсері зерттелді. Бұл кезде темір электродындағы тоқ тығыздығы тұрақты 400 А/м^2 ұсталып отырылды, графит электродындағы тоқ тығыздығын 20 кА/м^2 -тан 100 кА/м^2 аралығында зерттелді. Графит электродындағы тоқ тығыздығын жоғарылатқан сайын темір электродының еруінің тоқ бойынша шығымы төмендейтіні байқалады (1-кесте).

1-кесте – Темір электродының еруінің тоқ бойынша шығымына графит электродының тоқ тығыздығының әсері:

$$i_{\text{Fe}} = 400 \text{ А/м}^2; C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ н}; \tau = 0,5 \text{ сағ}; t = 20^\circ\text{C}; \nu = 50 \text{ Гц}.$$

$i, \text{кА/м}^2$	20	40	60	80	100
ТШ, %	91	86	74	68	53



$i_c = 40 \text{ кА/м}^2$; $i_{Fe} = 400 \text{ А/м}^2$; $C_{\text{HNO}_3} = 1 \text{ н}$; $t = 20^\circ\text{C}$; $\tau = 0,5 \text{ с}$.

5-сурет – Темір электродының еруінің ток бойынша шығымына ток жиілігінің әсері

Азот қышқылы ерітіндісінде темір электродының еруіне ток жиілігінің әсері 5-суретте келтірілген. Ток жиілігінің әсері 50-3000 Гц аралығында зерттелінді. Айнымалы ток жиілігінің шамасын жоғарылату, темірдің еруінің ток бойынша еру шығымы 86%-дан 3%-ға дейін төмендетті. Назар аударатын болсақ темірдің максимальды еру жылдамдығы 50 Гц-те байқалады. Жиіліктің жоғарылауы кезінде ток бойынша шығымның төмендеуін, ионизация процесінің тежелуімен, яғни анодты жартылай периодтағы тотығу реакциясының жүруіне қажетті уақыттың жетіспеуінен туындайды деп тұжырымдауға болады. Шамалы жоғары ток жиілігінде периодтар өте жылдам өзгертіндіктен анодтық жартылай периодта темір тотығып үлгере алмайды. Бұл кезде электродтық процеске тек сутегі иондары ғана қатысады. Катодтық жартылай периодта сутегі иондары активті атомарлық күйге дейін тотықсызданады да, ал анодтық жартылай периодта олардың қайтадан H^+ күйге дейін тотығуы жүреді деп жорамалдауға болады. Сондай-ақ бұл ток жиілігін арттыру кезінде ток тығыздығының әсерінің төмендеу заңдылығымен, электродтағы поляризацияның кемуімен де түсіндіруге болады [18].

Ток жиілігін арттыру катодты және анодты жартылай периодта электродтардың поляризациясының төмендеуіне де мүмкіндік туғызады.

Қорыта айтқанда, темір электродының азот қышқылы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялаған кездегі электрохимиялық қасиетінің әртүрлі параметрлерге тәуелділігі зерттелінді. Өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялағанда түзілетін темір (II) иондарының ток бойынша шығымына ток тығыздықтарының, қышқыл ерітіндісі концентрациясының, электролиз ұзақтығының, ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды. Темірдің еруінің оңтайлы жағдайлары (ТШ = 98%) анықталды: $i_{Fe} = 200 \text{ А/м}^2$, $i_c = 20 \text{ кА/м}^2$, $[\text{HNO}_3] = 2,5 \text{ н}$, $t = 80^\circ\text{C}$, $\nu = 50 \text{ Гц}$. Темір – графит электродтар жұбын айнымалы токпен поляризациялау арқылы, осы металдың нитратты қосылыстарын алудың электрохимиялық ұтымды тәсілдерін ұйымдастыруға мүмкіндік берді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Баешов А.Б., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ. – Германия: Lambert, Academic Publishing, 2012. – 72 с.
- [2] Сарбаева Г.Т., Баешов А.Б., Сарбаева К.Т. Эффективность применения переменного тока. // В мире научных открытий. – Красноярск, 2010. – Ч. 15, № 4(10). – С. 36.
- [3] Баешов А.Б., Иванов Н.С., Мырзабеков Б.Э. Композициялы күкірт-графит электродының анодты поляризациясы // Известия НАН РК. – 2014. – № 6. – С. 3-6.
- [4] Баешов А.Б., Иванов Н.С., Мырзабеков Б.Э. Асимметриялы айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродының қышқыл ерітінділеріндегі электрохимиялық заңдылықтары // Известия НАН РК. – 2015. – № 4. – С. 18-23.
- [5] Баешов А.Б., Тоқтар Г., Мырзабеков Б.Э. Анодты поляризацияланған күкірттің натрий хлориді ерітіндісінде тотығуы // Доклады НАН РК. – 2015. – № 2. – С. 74-77.

- [6] Баешов А.Б., Баешова А.К. Создание научных основ технологии переработки серы с получением флотореагента – моносulfида натрия / Материалы междунаучной конференции «Нефтепереработка - 2013». – Уфа, 2013. – С. 208.
- [7] Баешов А.Б., Баешова А.К., Журинов М.Ж. Формирование порошка свинца при поляризации промышленным переменным током // В кн. Наука и образование Южного Казахстана. Республиканский научный журнал. Труды Межвузовский региональный научно-методической конференции. – 1997. – № 1(8). – С. 56-57.
- [8] Инновационный патент РК. Способ получения платинохлористоводородной кислоты. № 22054 Оpubл. 15.12.09. Бюлл. № 10. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Мырзабеков Б.Э.
- [9] Мырзабеков Б.Э., Баешов А.Б., Маханбетов А.Б. Титан электродында платина (IV) иондарының катодты тотықсыздануы // Вестник КБТУ. – 2014. – № 1. – С. 35-41.
- [10] Баешов А.Б., Абжалов Б.С., Джумадуллаева С., Алтынбекова М. Висмуттың еруін күкірт қышқылы сулы ерітінділерінде симметриялық емес айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу // Известия НАН РК. – 2015. – № 1. – С. 15.
- [11] Баешов А.Б., Баешова С.А., Абдувалиева У.А. Изучение процесса растворения молибдена в нейтральной среде при поляризации переменным током // Экология, образование, наука и общество: тр. респ. научно-теоретической конф. – Кентау: МКТУ им. А. Ясави, 2006. – С. 135-140.
- [12] Баешов А.Б., Қоңырбаев А., Сарбаева М.Г. Мырыш sulfидін электрохимиялық әдіспен алу // Известия НАН РК. – 2014. – № 6. – С. 44.
- [13] Баешов А.Б., Сарбаева М.Г., Сарбаева Г.Т., Журинов М.Ж. Темір электротарын өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау арқылы темір sulfатын алу // Известия НАН РК. – 2013. – № 6. – С. 24.
- [14] Баешов А.Б., Қоңырбаев А.Е., Ибрагимов Г.Н., Мырыш sulfидін электрохимиялық тәсілмен алу // Материалы Международной научно-практ. Конференции посвященной 90 летию Е. Ф. Букетова «Научные и творческое наследие академика Е. А. Букетова». – Караганда, 2015.
- [15] Баешов А.Б., Конурбаев А.К. Электрохимическая технология получения sulfидов натрия из серы // Нефть и газ. – 2014. – № 5(83). – С. 59-66.
- [16] Баешов А.Б., Әбіжанова Д., Токтар Г., Минтаева Г.Ә. Мыс sulfидін сулы ерітінділерде мыс (II) және sulfит иондарын бірге тотықсыздандыру арқылы алу // Тр. VIII Междунауч. конф. инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане. – Алматы: Раритет, 2014. – Ч. 2. – С. 56.
- [17] Баешов А.Б., **Ногербеков Б.Ю.**, Абдувалиева У.А., Абижанова Д.А., Журинов М.Ж., Кучма А.А. Формирование порошков селена при поляризации катодным импульсным током в сернистом растворе селена (IV) // Известия НАН РК. – 2015. – № 3. – С. 5-10.
- [18] Егинбаева А.Ж., Баешов А.Б., Баешова А.К. Электрохимическое поведение железа при поляризации промышленным током в растворе хлорида натрия // Молодые ученые – 10 летию Независимости Казахстана: Труды международной конференции. – Алматы: КазНТУ, 2001. – Ч. 1. – С. 792.
- [19] Справочник по электрохимии. – Химия, 1981. – 486 с.
- [20] Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткое справочник гальванотехника. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние. 1981. – 269 с.

REFERENCES

- [1] Baeshov A. Izvestija NAN RK, **2011**, 2, 3-23 (In Rus).
- [1] Baeshov A.B., Baeshova A.K., Lambert: Academic Publishing, **2012**, 72, (In Rus).
- [2] Сарбаева Г.Т., Баешов А.Б., Сарбаева К.Т. V mipe nauchnyx otkrytij. **2010**, 15, № 4(10), 36 (In Rus).
- [3] Baeshov A.B., Ivanov N.S., Myrzabekov B.E. Izvestija NAN RK, **2014**, 6,3-6 (In Kaz).
- [4] Baeshov A.B., Ivanov N.S., Myrzabekov B.E. Izvestija NAN RK, **2015**, 4, 18-23 (In Kaz).
- [5] Baeshov A.B., Toktar G., Myrzabekov B.E. Doklady NAN RK, **2015**, 2, 74-77 (In Kaz).
- [6] Baeshov A.B., Baeshova A.K. Materialy mezhd. Nauchno-prakticheskoy konferencii «Neftepererabotka - 2013», Ufa, **2013**, 208, (In Rus).
- [7] Baeshov A.B., Baeshova A.K., Zhupinov M.Zh Trudy Mezhvuzovskij regional'nyj nauchno-metodicheskoy konferencii, 1(8) **1997**, 56-57 (In Rus).
- [8] Innovacionnyj patent RK. Sposob poluchenija platinohloristovodorodnoj kisloty. №22054 Opubl. 15.12.09 Bjull. №10. Baeshov A.B., Ivanov N.S., Myrzabekov B.E. (In Rus).
- [9] Myrzabekov B.Je., Baeshov A.B., Mahanbetov A.B. Vestnik KBTU, 1, **2014**, 35-41, (In Kaz).
- [10] Baeshov A.B., Abzhalov B.S. Dzhumadullaeva S. Altynbekova M. Izvestija NAN RK, **2015**, 1, 15, (In Kaz).
- [11] Baeshov A.B., Baeshova C.A., Abduvalieva U.A. tp. pеpс. nauchno-teopeticheskoy konf. // MКТU im. A. Jacavi. Kentaу, **2006**, 135-140, (In Rus).

- [12] Baeshov A.B., Қоңырбаев А. Sarbaeva M.G. Izvestija NAN RK, **2014**, 6, 44, (In Kaz).
- [13] Baeshov A.B., Sarbaeva M.G. Sarbaeva G.T. Zhurinov M.Zh. Izvestija NAN RK, **2013**, 6, 24, (In Kaz).
- [14] Baeshov A.B., Қоңырбаев А.Е. Ibragimova G.N. Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prak. Konferencii posvjashhennoj 90 letiju E.F.Buketova, **2015**, (In Kaz).
- [15] Baeshov A.B., Konurbaev A.K. Neft' i gaz, **2014**, 5 (83), 59-66, (In Rus).
- [16] Baeshov A.B., Әbizhanova D., Toktar G., Mintaeva G.Ә. VIII Mezhd.nauch.konf. innovacionnoe razvitie i vostrebovanost' nauki v sovremennom Kazahstane, Almaty «Raritet», **2014**, 2, 56, (In Kaz).
- [17] Baeshov A.B., Nogerbekov B.Ju., Abduvalieva U.A., Abizhanova D.A., Zhurinov M.Zh., Kuchma A.A. Izvestija NAN RK, **2015**, 3, 5-10, (In Rus).
- [18] Eginbaeva A.Zh., Baeshov A.B., Baeshova A.K. Труды mezhdunapodnoj konfepencii. Almaty. KazNTU, **2001**, 1, 792 (In Rus).
- [19] Spravochnik po jelektrohiiii, "Himija"; **1981**, 486, (In Rus).
- [20] Jampol'skij A.M., Il'in V.A. Kratkoe spravochnik gal'vanotehnika. – 3-e izd., pererab. i dop. – L.: Mashinostroenie, Leningr. otd-nie. **1981**, 269, (In Rus).

РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ТОКОМ

Г. Н. Жылысбаева¹, А. Б. Бешов², М. М. Хамитова¹, Б. Э. Мырзабеков²

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

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

Ключевые слова: электрохимия, электролиз, нитрат железа (II), переменный ток, поляризация.

Аннотация. В научной работе было получено неорганическое соединение – нитрат железа (II) при поляризации переменным током частотой 50 Гц железного электрода. Всесторонне было изучено электрохимическое поведение железа в кислой среде. В качестве электрода использовали железную пластинку и графитовый стержень, а электролита азотную кислоту. На выход по току растворения железного электрода при поляризации переменным током были изучены следующие параметры: плотность тока, концентрация электролита, продолжительность электролиза, температура электролита и частота тока. По результатам эксперимента были рассчитаны порядок реакции окисления железного электрода и энергия активации, которые соответственно равны 0,17 и 2,6 кДж/моль. Установлено, что основной процесс окисления железа протекает в диффузионном режиме. Определены следующие оптимальные параметры растворения железа (ВТ = 98 %): плотность тока на железе – 200 А/м²; плотность тока на графитовых электродах – 20 кА/м²; концентрация азотной кислоты – 2,5 н; температура раствора – 80 °С и частота переменного тока – 50 Гц. Показана возможность разработки эффективных электрохимических методов получения нитратных соединений железа путем поляризации пары электродов железо – графит переменным током.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 77 – 84

**SYNTHESIS AND MODIFICATION
OF 5-ETHOXY-6-METHYL-4-(4-DIETHYL-AMINOPHENYL)-2-
THIOXO-1,2,3,4-TETRAHYDROPYRIMIDINE-5-CARBOXYLATE****O. A. Nurkenov¹, S. D. Fazylov¹, T. M. Seilkhanov²,
T. S. Zhivotova¹, A. E. Arinova¹, Zh. B. Satpaeva¹, A. Zh. Issaeva¹,
G. Zh. Karipova¹, A. B. Mukachev¹, Z. M. Muldakhmetov¹**¹Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda,²Kokshetau State University named after Ch. Ualikhanov, Kokshetau, Kazakhstan.

E-mail: nurkenov_oral@mail.ru

Keywords: 3,4-dihydropyrimidin-2-thione, 4-diethylaminobenzaldehyd, reaction Biginelli, 4-aryl-substituted-3,4-dihydropyrimidin-(1*H*)-2-thione, thiazolopyrimidine.**Abstract.** Biginelli reaction products attract the attention of many researchers not only as a class of heterocyclic organic compounds with a rather wide spectrum of biological activity, but also as a highly efficient key compound for modification of biologically active matrices. Among the substances found in this class of substance exhibiting anti-inflammatory, analgesic, anti-microbial, anti-bacterial and other types of activity, highlighted a new class of compounds - calcium channel blockers medicine. One such interesting compounds are derivatives of 3,4-dihydropyrimidine-2-ones(thiones). They attract the attention of researchers as a class of organic compounds with a broad spectrum of biological activity. This article presents data on the synthesis of 4-aryl-3,4-dihydropyrimidine-2-thiones. Studied three component condensation 4-diethylaminobenzaldehyd, acetoacetic ester and thiourea in DMF medium and in the presence of MnCl₂ Biginelli reactions on the catalyst to form 5-ethoxy-6-methyl-4-(4-diethylamino)phenyl-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate. Continued engagement of the new 5-ethoxy-6-methyl-4-(4-diethylamino)phenyl-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate with monochloroacetic acid ethyl ester and 4-methoxybenzaldehyde results in formation of bicyclic product cyclization - 3,5-dihydro-2*H*-thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine and the benzylidene derivative, which has allowed to develop methods for producing new products. Data dimensional (¹H and ¹³C) and two-dimensional (COSY, HMQC) NMR spectra were interpreted structural features of the synthesized derivatives.

УДК 547.7/.8+547:541.427

**СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ
5-ЭТОКСИ-6-МЕТИЛ-4-(4-ДИЭТИЛ-АМИНОФЕНИЛ)-2-
ТИОКСО-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-5-КАРБОКСИЛАТА****О. А. Нуркенов¹, С. Д. Фазылов¹, Т. М. Сейлханов²,
Т. С. Животова¹, А. Е. Аринова¹, Ж. Б. Сатпаева¹, А. Ж. Исаева¹,
Г. Ж. Карипова¹, А. Б. Мукашев¹, З. М. Мулдахметов¹**¹Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан,²Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан**Ключевые слова:** 3,4-дигидропиримидин-2-тион, 4-диэтиламинобензальдегид, реакция Биджинелли, 4-арилзамещенный 3,4-дигидропиримидин(1*H*)-2-тион, тиазолопиримидин.

Аннотация. Продукты реакции Биджинелли привлекают внимание многих исследователей не только как гетероциклический класс органических веществ с довольно широким спектром биологической активности, но и как высокоэффективные ключевые соединения для модификации биологически активных матриц. Среди веществ данного класса найдены вещества, проявляющие противовоспалительную, анальгетическую, противомикробную, антибактериальную и другие виды активности, выделен новый класс соединений – блокаторов кальциевых каналов в медицине. Одним из таких интересных соединений являются производные 3,4-дигидропиримидин-2-онов(тионов). Они привлекают внимание исследователей как класс органических веществ с широким спектром биологической активности. В статье приведены данные по синтезу производных 4-арил-3,4-дигидропиримидин-2-тионов. Изучена трехкомпонентная конденсация 4-диэтиламинобензальдегида, ацетоуксусного эфира и тиомочевины в среде ДМФА и в присутствии катализатора $MnCl_2$ по реакции Биджинелли с образованием 5-этоксид-6-метил-4-(4-диэтиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата. Дальнейшее взаимодействие нового 5-этоксид-6-метил-4-(4-диэтиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты и 4-метоксибензальдегидом, приводит к образованию бициклического продукта циклизации – 3,5-дигидро-2Н-триазоло[3,2-а]пиримидину и бензилиденному производному, что позволило разработать методы получения новых продуктов. Данными одномерных (1H и ^{13}C) и двумерных (COSY, HMQC) спектров ЯМР интерпретированы структурные особенности синтезированных производных.

Введение. Многокомпонентные реакции широко используются в синтезе биологически активных соединений. Одним из примеров таких подходов является известная реакция построения пиримидинового цикла – реакция Биджинелли. Продукты реакции Биджинелли привлекают внимание исследователей как класс органических веществ с широким спектром биологической активности (анальгетической, антибактериальной, антигипертензивной и др.) [1-3]. Наличие в их структурах нескольких нуклеофильных реакционных центров позволяют рассматривать их как перспективных синтонов в различных структурных модификациях, например в реакциях моно- и диалкилирования, ацилирования, а также проводить на их основе весьма интересные реакции циклизации [4-6]. В реакции Биджинелли можно варьировать различные реагенты. Доступность различных альдегидов позволяет расширить синтетические возможности этой реакции в получении различных производных 3,4-дигидропиримидинтионов и исследовать их свойства. Ранее нами были описаны синтезы и свойства 4-аминобензальдегидов [7-10], которые не были изучены в реакциях построения пиримидинового цикла.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C 5-этоксид-6-метил-4-(4-диэтиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидина и его производных снимали в ДМСО-d₆ на спектрометре JNN-ECA 400 (400 и 100 МГц на ядрах 1H и ^{13}C) компании «Jeol» производства Японии. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного диметилсульфоксида.

Синтез 5-этоксид-6-метил-4-(4-диэтиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата (1). Смесь 1 г (0,0056 моль) 4-диэтиламинобензальдегида, 0,45 г (0,006 моль) тиомочевины и 0,74 г (0,0056 моль) этилового эфира ацетоуксусной кислоты в 10 мл абсолютного ДМФА кипятят с обратным холодильником в течении 3-5 ч, затем приливают еще 10мл этанола и кипятят еще 3-5 ч. Реакционную смесь охлаждают и выливают в стакан с ледяной водой. Выпавший осадок растирают под водой, отфильтровывают, высушивают и далее очищают перекристаллизацией из этанола или 2-пропанола. Выход продукта (1) составил 54 %, т. пл. 200-201°C.

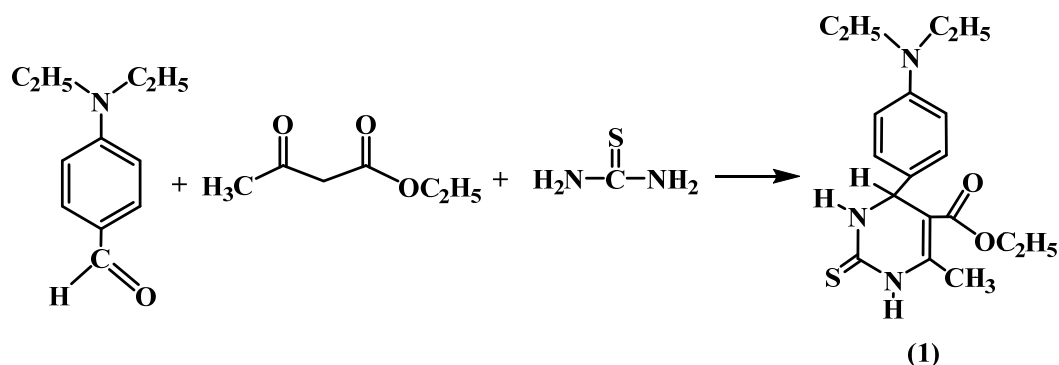
Синтез этил 5-(4-диэтиламинофенил)-7-метил-3-оксо-3,5-дигидро-2Н-триазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоксилата (2). Смесь 1 г (0,0028 моль) 5-этоксид-6-метил-4-(4-диэтиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидина (1), 0,37 г (0,003 моль) этилового эфира хлоруксусной кислоты и 0,4г (0,004 моль) триэтиламина нагревали 4 ч с обратным холодильником в 10 мл абс. толуола. Выпавшие кристаллы гидрохлорида триэтиламина отфильтровывали, промывали небольшим количеством бензола. В качестве продукта выделили масло желтого цвета. Выход 0,5 г (46 %).

Синтез этил 5-(4-(диметиламинофенил)-2-(4-метоксибензилиден)-7-метил-3-оксо-3,5-дигидро-2Н-триазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоксилата (3). Смесь 0,32 г (0,00082 моль) этил

5-(4-диэтиламинофенил)-7-метил-3-оксо-3,5-дигидро-2H-триазоло[3,2-a]пири-мидин-6-карбоксилата (2), 0,11г (0,00082 моль) анисового альдегида в присутствии 3-х капель уксусной кислоты нагревали 5-7 ч с обратным холодильником в 5 мл этанола. В качестве продукта получили масло желтого цвета с выходом 0,32 г (78 %).

Результаты и обсуждение

В настоящей работе нами приведены результаты исследования продукта трехкомпонентной реакции взаимодействия 4-диэтиламинобензальдегида, ацетоуксусного эфира и тиомочевины в присутствии катализатора $MnCl_2$ [11-16] в среде ДМФА. Конечный продукт реакции - 5-этокси-6-метил-4-(4-диэтиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидро-пиримидин-5-карбоксилат (1), представляющий собой порошкообразное желтое вещество, был получен с выходом 54%.



В спектре ЯМР¹H соединения (1) наличие трех метильных групп этильного и этокси-фрагмента проявляются в виде трех триплетов в сильной области при 1,2-1,09 м.д. (рисунок 1). Метильная группа (CH_3-C) при фрагменте пиримидина записывается синглетом при 2,31 м.д. Метиленовые протоны диэтиламинного фрагмента проявляется квадруплетом в области 3,29 м.д., а метиленовые протоны этокси-фрагмента при 4,00 м.д. Метинный протон пиримидинового цикла проявляется в виде синглета при 5,52 м.д. Протоны фенильного цикла характеризуются соответствующими полосами в виде сложного мультиплета в областях 6,44 и 6,72 м.д. Наиболее слабо-польные сигналы соответствуют протонам двух аминогрупп при 8,45 м.д.

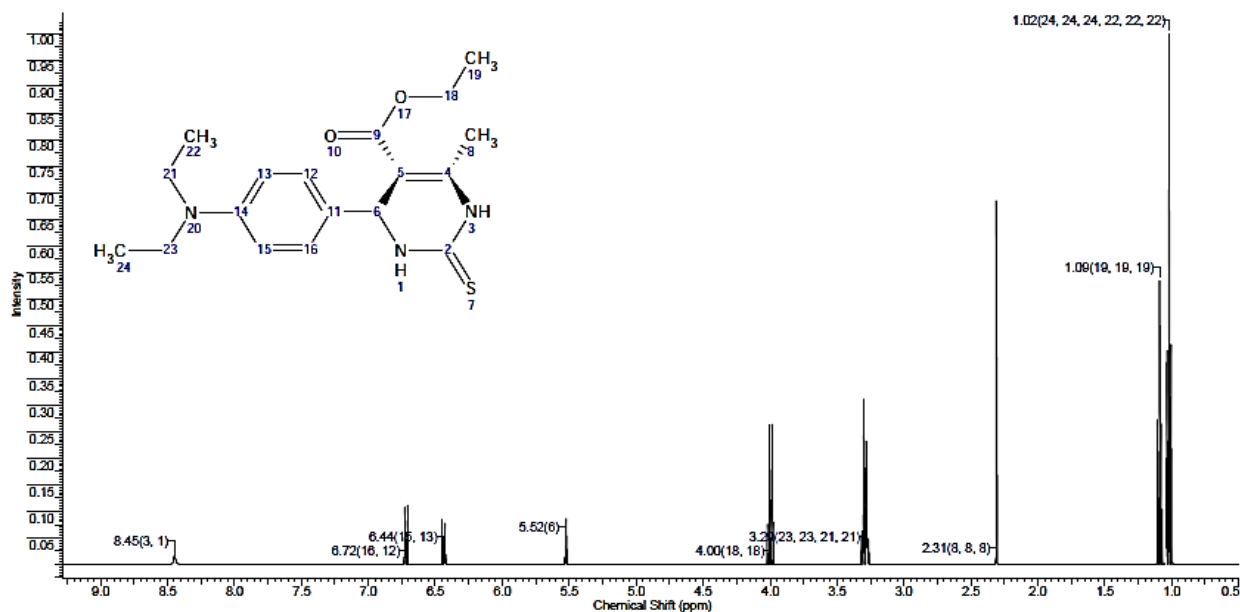
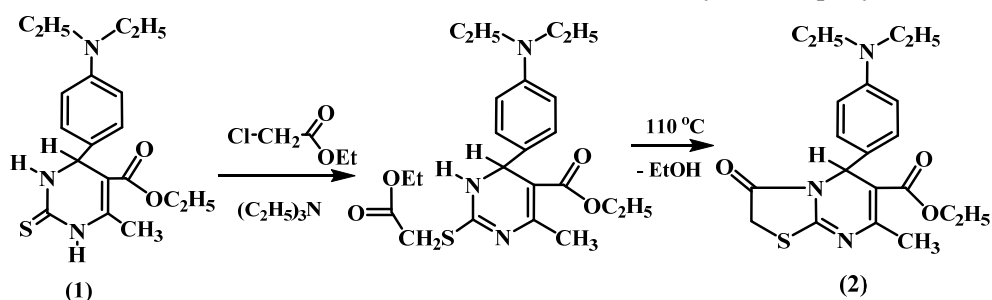


Рисунок 1 – Спектр ЯМР¹H 5-этокси-6-метил-4-(4-диэтиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата (1)

Одним из перспективных в плане поиска и изучения антибактериальных свойств веществ являются тиазольные производные 3,4-дигидропиримидинтионов [17-20]. С целью получения на основе полученного 4-арилзамещенного 3,4-дигидропиримидин(1H)-2-тиона (**1**) производного 3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-а]пиримидина (**2**) был разработан новый препаративно более доступный метод получения, заключающийся в кипячении толуольного раствора 4-арилзамещенного 3,4-дигидропиримидин(1H)-2-тиона (**1**) с небольшим избытком этилового эфира хлоруксусной кислоты в присутствии триэтиламина.

При проведении реакции предполагалось, что реакция остановится на стадии образования одного из промежуточных продуктов S- либо N-алкилирования, образование которых зависит от природы применяемых растворителей и акцепторов, влияющих, вероятно, на процесс тионтиольного перехода. Как показали результаты идентификации продуктов реакции, из реакционной среды практически с 76 %-ным выходом был выделен соответствующий продукт циклизации (**2**).



Соединение (**2**) представляет собой светло-оранжевое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячем бензоле, этилацетате, этаноле.

В ИК-спектре 3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-а]пиримидина (**2**) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний аминогрупп N-H в области 3300-3100 см⁻¹ по сравнению с исходным 3,4-дигидропиримидин(1H)-2-тионом и появлением колебаний карбонила C=O в циклической тиазольной системе в области 1740-1730 см⁻¹.

В ЯМР¹H-спектре соединения (**2**) в области сильного поля наблюдаются сигналы метильных групп: δ(H-25,27) = 1,02 м.д.; δ(H-22) = 1,08 м.д.; δ(H-10) = 2,33 м.д. (рисунок 2). Эквивалентные протоны H-24 и H-26 резонируют при 3,35 м.д. в виде мультиплета. Сигналы в диапазоне 3,96-4,06 м.д. можно отнести к протонам H-9 и H-21 метиленовых групп. СН-Группы ароматического ядра дают сигналы с химическими сдвигами 6,56 (H-15,17) и 6,93 м.д. (H-14,18).

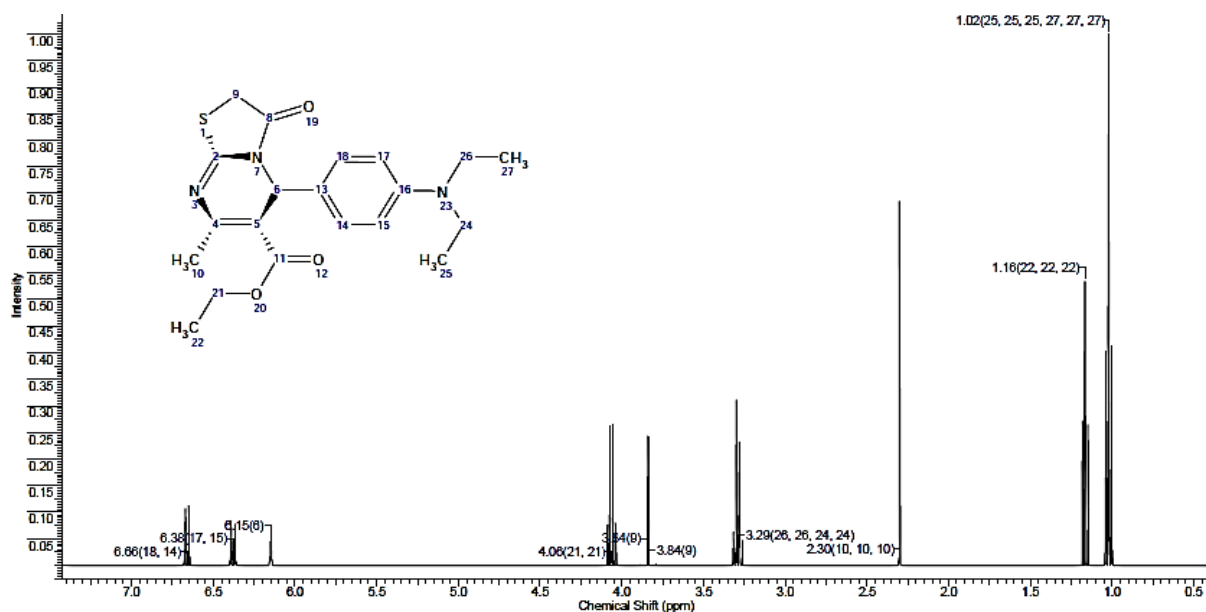


Рисунок 2 – Спектр ЯМР ¹H этил 5-(4-диэтиламинофенил)-7-метил-3-оксо-3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоксилат (**2**)

Углеродные атомы метильных групп в спектре ЯМР ^{13}C соединения (**2**) наблюдаются при 12,96 (C-25,27), 14,48 (C-22), 22,85 м.д. (C-10). Для метиленовых атомов углерода характерно проявление при 33,11; 44,04 и 60,40 м.д. В области слабого поля резонируют атомы гетероциклов и ароматического ядра: $\delta(\text{C-6}) = 54,49$ м.д.; $\delta(\text{C-5}) = 108,29$ м.д.; $\delta(\text{C-15,17}) = 111,38$ м.д.; $\delta(\text{C-13}) = 127,96$ м.д.; $\delta(\text{C-14,18}) = 128,94$ м.д.; $\delta(\text{C-16}) = 147,90$ м.д.; $\delta(\text{C-4}) = 151,40$ м.д.; $\delta(\text{C-2}) = 161,07$ м.д.; $\delta(\text{C-8}) = 165,75$ м.д.; $\delta(\text{C-11}) = 171,63$ м.д.

Двумерный спектр соединения (**2**) в формате COSY (1H-1H) позволяет установить спин-спиновые взаимодействия между протонами при соседних углеродных атомах. Для данной молекулы определены корреляции через три связи протонов N-этильных заместителей (H-15 и H-16; H-17 и H-18), а также протонов H-11 и H-12. Наглядно корреляции представлены на нижеприведенных рисунках 3 и 4.

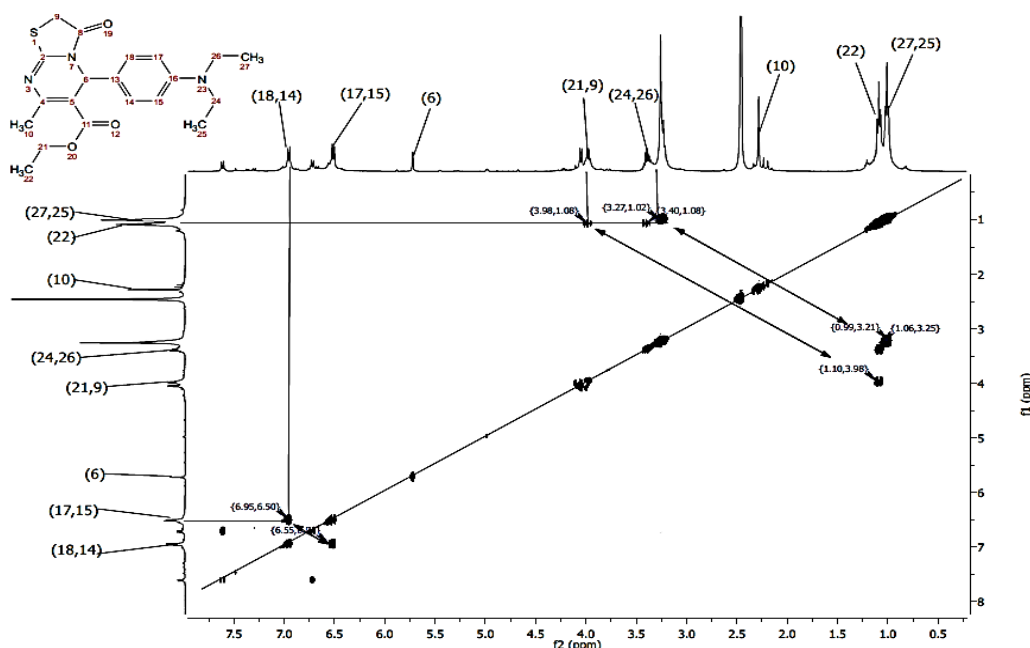


Рисунок 3 – COSY спектр соединения (**2**)

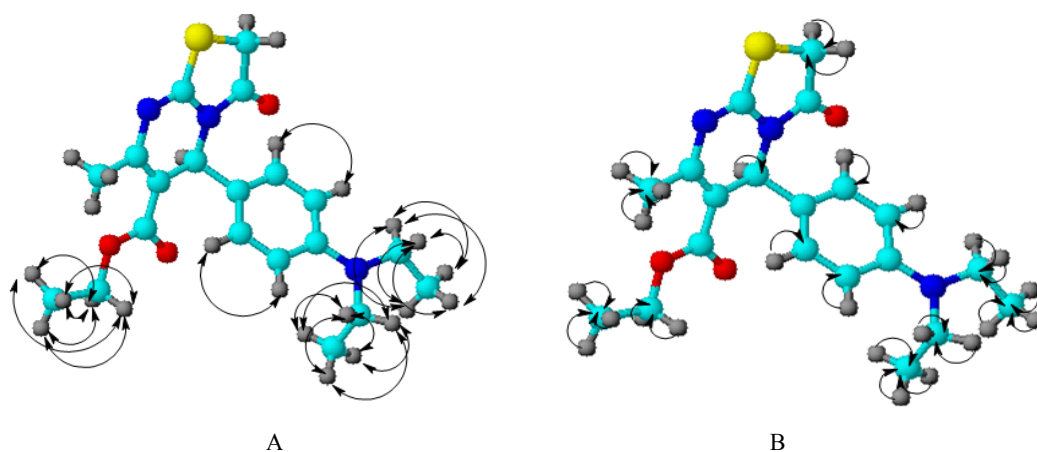
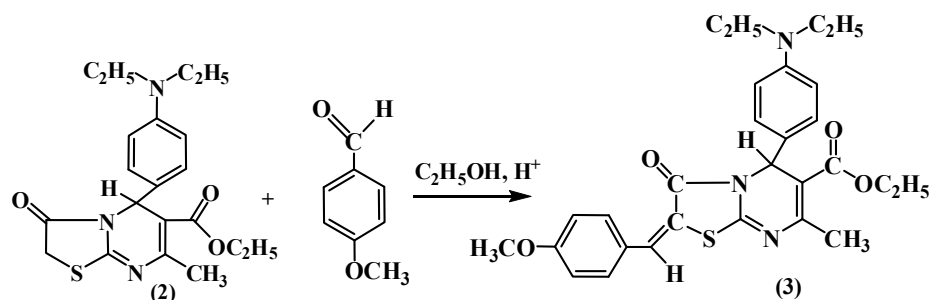


Рисунок 4 – Схема корреляции молекулы (**2**) COSY (A) и HMQC (B)

С целью проверки CH_2 -кислотных свойств тиазольного фрагмента в молекуле тиазолопиримидина (**2**), были проведены реакции конденсации его с ароматическим альдегидом – 4-метоксибензальдегидом. Установлено, что синтезированное бензильденное производное (**3**) образуется с выходом 64 %, только в присутствии кислотного катализатора (нескольких капель уксусной кислоты).



Строение образующегося бензилиденового производного 3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-*a*]пиримидина (**3**) однозначно доказано ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопией, в котором помимо протонов исходного 3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-*a*]пиримидина, кроме исчезающих сигналов в виде дублет дублетов, характерных для протонов S-CH₂-фрагмента тиазолового кольца исходного тиазоло[3,2-*a*]пиримидина, проявляются дополнительные протоны 4-метоксифенильного остатка и синглет протона бензилиденовой группировки при 7,74 м.д.

Протонный спектр соединения (**3**) характеризуется сильнополюсными триплетными сигналами (0,98-1,21 м.д.) метильных групп Н-29, Н-32,36 (рисунок 5). Дублет при 2,34 м.д. относится к протонам СН₃-группы при С-10. Симметрично расположенные метиленовые группы С-31 и С-35 дают сигналы на частоте 3,35-3,41 м.д. Протоны Н-34 метокси группы отвечают сигналу при 3,79 м.д. Наиболее слабополюсные сигналы (6,50-7,84 м.д.) соответствуют протонам ненасыщенных циклов.

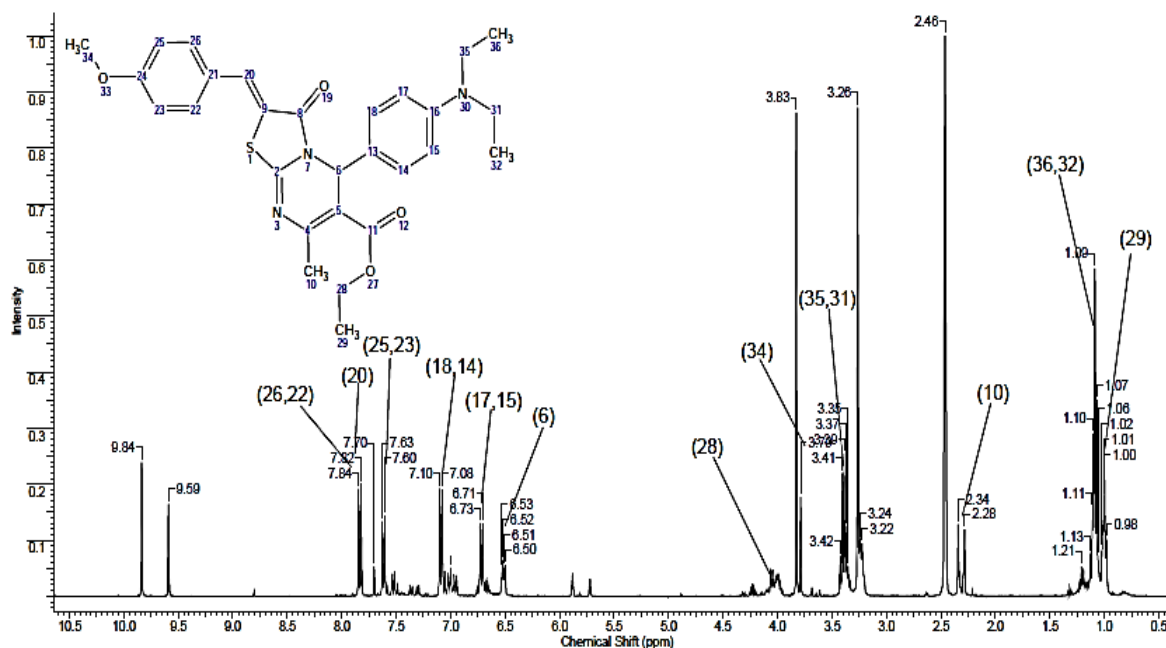


Рисунок 5 – Спектр ЯМР ^1H этил 5-(4-(диметиламинофенил)-2-(4-метоксибензилиден)-7-метил-3-оксо-3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-*a*]-пиримидин-6-карбоксилата(**3**)

Выводы. Таким образом, осуществлен синтез нового 5-этоксидиметиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидина и изучены его свойства. Полученное новое вещество показало достаточно высокую реакционную способность в реакциях алкилирования и конденсации, что позволило разработать методы получения новых бициклических продуктов – 3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-*a*]пиримидина и бензилиденового производного.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки РК по «Программно-целевое финансирование», № гос. регистрации 0115PK01782.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wipf P., Cunningham V. A solid phase protocol of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis suitable for combinatorial chemistry // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – № 36. – P. 7819.
- [2] Gupta R., Gupta A.K., Paul S., Kachroo P.L. Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones // *Ind. Journal of Chem. Sect. B.* – 1995. – № 34. – P. 151-153.
- [3] Grover G.J., Dzwonczyk S., McMulltn D.M., Normadinam C.S., Moreland S.J. Pharmacologic Profile of the Dihydropyrimidine Calcium Channel Blockers SQ 32,547 and SQ 32,946 // *Journal Cardiovasc. Pharmacol.* – 1995. – № 26. – P. 289-291.
- [4] Колосов М.А., Орлов В.Д. Получение и спектральные свойства N(3)-ацилпроизводных 6-метил-4-фенил-5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-(1H)-2-она // *Вестник Харьковского нац. университета. Серия химия.* – 2005. – Вып. 13(36), № 669. – С. 39-42.
- [5] Колосов М.А., Орлов В.Д., Васильева Ю.М. Алкилирование производных 5-Ацетил-4-фенил-3,4-дигидропиримидин-(1H)-2-тиона // *Вестник Харьковского нац. университета. Серия химия.* – 2006. – Вып. 14(37), № 731. – С. 69-73.
- [6] Колосов М.А., Орлов В.Д. 3-N-Ацилирование 5-карбэтокси-6-метил-4-фенил-3,4-дигидропиримидин-2-она в системе карбоновая кислота–SOCl₂ // *Химия гетероцикл. соед.* – 2005. – № 2. – С. 292-293.
- [7] Kappe C.O. 100 Years of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis // *Tetrahedron. Lett.* – 1993. – Vol. 49, № 32. – P. 6937-6963.
- [8] Колосов М.А., Орлов В.Д. Синтез производных 3-метил-4-фенил-3а,4,5,6,7а-гексагидро-1H-пирозоло[4,5-d]пиримидин-6-она // *Химия гетероцикл. соед.* – 2007. – № 10. – С. 1586-1588.
- [9] Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Аринова А.Е., Турдыбеков К.М., Турдыбеков Д.М., Талипов С.А., Ибрагимов Б.Т. Синтез, строение и химические превращения 4-аминобензальдегида // *Журн. общ. химии.* – 2013. – Т. 83, вып. 10. – С. 1654-1659.
- [10] Фазылов С.Д., Аринова А.Е., Нуркенов О.А., Болдашевский А.В. Трехком-понентная циклоконденсация тиомочевины, ацетоуксусного эфира и замещенных бензальдегидов в условиях микроволновой активации // *Журн. общ. химии.* – 2012. – Т. 82, вып. 2. – С. 343-343.
- [11] Saini A., Kumar S., Sandhu J.S. Aluminium (III) halides mediated synthesis of 5-unsustituted 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones via three component Biginelli - like reaction // *Ind. Journal of Chem. Sect. B.* – 2007. – Vol. 46, № 10. – P. 1690-1694.
- [12] Saini A., Kumar S., Sandhu J.S. Gallium (III) halides catalyzed, microwave enhanced, synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones under solvent free condition // *Ind. Journal of Chem. Sect. B.* – 2007. – Vol. 46, № 11. – P. 1886-1889.
- [13] Ma J.J., Zang X.H., Zhou X., Wang C., Jing C.L., Li Q. One-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones catalyzed by acidic ionic liquid // *Ind. Journal of Chem. Sect. B.* – 2007. – Vol. 46, № 12. – P. 2045-2048.
- [14] Макаев Ф., Стынгач Е., Мунтяну В., Погребной С., Рыбковская З., Барба А. Новые катализаторы реакции Биджинелли // *Журн. орган. химии.* – 2007. – Вып. 43, № 10. – С. 1518-1520.
- [15] Pathak V.N., Gupta R., Varshney B. An efficient, inexpensive "Green Chemistry" route to multicomponent Biginelli condensation catalyzed by CuCl₂·2H₂O-HCl // *Ind. Journal of Chem. Sect. B.* – 2008. – Vol. 47, № 3. – P. 434-438.
- [16] Kundu S.K., Majee A., Hajra A. Environmentally benign aqueous zinc tetrafluoroborate-catalyzed one-pot Biginelli condensation at room temperature // *Ind. Journal of Chem. Sect. B.* – 2009. – Vol. 48, № 3. – P. 408-412.
- [17] Sayed H.H., Shamroukh A.H., Rashad A.E. Synthesis and biological evaluation of some pyrimidine, pyrimido[2,1-b][1,3]-thiazine and thiazolo[3,2-a]pyrimidine derivatives // *Acta Pharm.* – 2006. – № 56. – P. 231-244.
- [18] Гейн В.Л., Мишунин В.В., Цыплякова Е.П. и др. Синтез и противомикробная активность метил 7-арил(гетерил)-6-(2-тиеноил)-4,7-дигидротетразоло[1,5-a]пиримидин-5-карбоксилатов // *Хим.-фарм. журн.* – 2009. – № 12. – С. 46-48.
- [19] Kappe, C.O. Biologically active dihydropyrimidones of the Biginelli-type literature survey // *Eur. J. Med. Chem.* – 2000. – Vol. 35. – P. 1043-1052.
- [20] Zorkun I.S., Sarac S., Celebi S. and et al. Synthesis of 4-aryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-thiones derivatives as potential calcium channel blockers // *Bioorg. Med. Chem.* – 2006. – № 14. – P. 8582-8589.

REFERENCES

- [1] Wipf P., Cunningham V. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 7819 (in Eng.).
- [2] Gupta R., Gupta A.K., Paul S., Kachroo P.L. *Ind. Journal of Chem. Sect. B.*, **1995**, 34, 151-153 (in Eng.).
- [3] Grover G.J., Dzwonczyk S., McMulltn D.M., Normadinam C.S., Moreland S.J. *Journal Cardiovasc. Pharmacol.*, **1995**, 26, 289-291 (in Eng.).
- [4] Kolosov M.A., Orlov V.D. *The Bulletin of the Kharkovnat. University Chemical Series*, **2005**, 669, 39-42 (in Russ.).
- [5] Kolosov M.A., Orlov V.D., Vasilieva Y.A. *The Bulletin of the Kharkovnat. University Chemical Series*, **2006**, 731, 69-73 (in Russ.).
- [6] Kolosov M.A., Orlov V.D. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2005**, 2, 292-293 (in Russ.).
- [7] Kappe C.O. *Tetrahedron. Lett.*, **1993**, 32, 6937-6963 (in Eng.).
- [8] Kolosov M.A., Orlov V.D. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2007**, 10, 1586-1588 (in Russ.).
- [9] Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Arinova A.E., Turdybekov K.M., Turdybekov D.M., Talipov S.A. *Journal of General Chemistry*, **2013**, 10, 1654-1659 (in Russ.).
- [10] Fazylov S.D., Arinova A.E., Nurkenov O.A., Boldashevsky A.V. *Journal of General Chemistry*, **2012**, 2, 343-343 (in Russ.).

- [11] Saini A., Kumar S., Sandhu J.S. Ind. Journal of Chem. Sect. B., **2007**, Vol.46(10), P. 1690-1694 (in Eng.).
[12] Saini A., Kumar S., Sandhu J.S. Ind. Journal of Chem. Sect. B. – **2007**, Vol.46(11), P. 1886-1889 (in Eng.).
[13] Ma J.J., Zang X.H., Zhou X., Wang C., Jing C.L., Li Q. Ind. Journal of Chem. Sect. B., **2007**, Vol.46(12), P. 2045-2048 (in Eng.).
[14] Makaev F., Styngach E., Munteanu V., Pogrebnoy S. Rybkovskaya Z., Barba A. Journal of General Chemistry, **2007**, 10, P.1518-1520 (in Russ.).
[15] Pathak V.N., Gupta R., Varshney B., Ind. Journal of Chem. Sect. B, **2008**, Vol.47(3), P. 434-438 (in Eng.).
[16] Kundu S.K., Majee A., Hajra A. Ind. Journal of Chem. Sect. B., **2009**. Vol.48(3), P. 408-412 (in Eng.).
[17] Sayed H.H., Shamroukh A.H., Rashad A.E. Acta Pharm., **2006**, 56, P.231-244 (in Eng.).
[18] Gein V.L., Mishunin V.V., Tsypliyakova E.P. and et al. Journal of Pharm. Chemistry, **2009**, 12, P. 46 – 48 (in Russ.).
[19] Kappe, C.O. Eur. J. Med. Chem., **2000**, Vol. 35, P. 1043 – 1052 (in Eng.).
[20] Zorkun I.S., Sarac S., Celebi S. and et al. Bioorg. Med. Chem., **2006**, 14, P. 8582 – 8589 (in Eng.).

5-ЭТОКСИ-6-МЕТИЛ-4-(4-ДИЭТИЛАМИНОФЕНИЛ)-2-ТИОКСО-1,2,3,4-ТЕТРА-ГИДРОПИРИМИДИН КАРБОКСИЛАТТЫ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУ

О. А. Нүркенов¹, С. Д. Фазылов¹, Т. М. Сейілханов²,
Т. С. Животова¹, А. Е. Әрінова¹, Ж. Б. Сәтпаева¹, А. Ж. Исаева¹,
Г. Ж. Кәріпова¹, А. Б. Мұқашев¹, З. М. Мұлдахметов¹

¹ҚР органикалық синтез және көмір химия институты, Қарағанды, Қазақстан,
²Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау, Қазақстан

Түйін сөздер: 3,4-дигидропиримидин-2-тион, 4-диэтиламинобензальдегид, Биджинелли реакциясы, 4-ариалмастырылған 3,4-дигидропиримидин(1Н)-2-тион, тиазолпиримидин

Аннотация. Биджинелли реакциясының өнімдері биологиялық белсенділігі кең ауқымды гетероциклді органикалық заттар ретінде ғана емес, сонымен қатар биологиялық белсенді матрицаларды түрлендіруде жоғарғы тиімді негізгі қосылыстар ретінде көптеген зерттеушілердің қызығушылығын тудырады. Келтірілген класс заттарының арасында қабынуға қарсы, анальгетикалық, микробқа қарсы, бактерияға қарсы және тағы басқа белсенділіктер көрсететін заттар табылып, қосылыстардың жаңа класы-медицинада кальций түтікшелерінің тежеугіштері ретінде бөлініп алынған. 3,4-Дигидропиримидин-2-ондар (тиондар) туындылары осындай қосылыстардың бірі болып саналады. Осы қосылыстар биологиялық белсенділігі кең ауқымды органикалық заттардың класы ретінде зерттеушілердің қызығушылығын тудырады. Мақалада 4-арил-3,4-дигидропиримидин-2-тиондар туындыларының синтезі көрсетілген. 5-Этокси-6-метил-4-(4-диэтиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилаттың түзілуіне алып келетін 4-диэтиламинобензальдегид, ацетосірке эфирі және тиомочевинаны ДМФА ортасында $MnCl_2$ катализатор қатысуымен Биджинелли реакциясы бойынша үшкомпонентті конденсация жағдайында зерттелді. Жаңа 5-этокси-6-метил-4-(4-диэтиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатты монохлор-сірке қышқылының этил эфирі мен 4-метоксибензальдегидпен әрі қарай әрекеттестіру циклеудің бициклды өнімдері - 3,5-дигидро-2Н-тиазоло [3,2-а] пиримидин және бензилиден туындыларының түзілуіне әкеліп, жаңа өнімдердің алу әдісін дамытуға мүмкіндік берді. Синтезделген туындылардың құрылыстарының ерекшеліктері біркеңістікті (¹Н және ¹³С) мен екі кеңістікті (COSY, HMQC) ЯМР спектрлерімен толық қарастырылды.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 85 – 90

**IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY OF MANAGEMENT
PROPERTIES OF POLYMER DRILLING MUD
IN UNSTABLE CLAY ROCKS****E. A. Akkazin, A. D. Kulekenov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: atymtaid@mail.ru

Keywords: drilling, solution, clay, swelling, lithification.

Abstract. The construction of oil and gas wells is largely dependent on the degree of interaction between the rock, drilling tool and drilling fluids. Moreover, this interaction is primarily physical-chemical nature, due to the surface properties of both metal pipes and rocks, and the component composition and processing properties of drilling fluids. The most acute consequences of such interactions occur when drilling in argillaceous rocks lithification weak. Experience in well construction similar rocks shows that addition of swelling clay and subsequent caving there are problems associated with maintaining the technological properties of drilling fluids, water-based: increased rheological, structural, and mechanical properties, the solids content generally of colloidal size, and density. In turn, such changes adversely affect the rate of destruction of the rock bit.

In recent years, for the construction of wells in argillaceous rocks it was used weak lithified inhibiting polymer muds warning mainly by their moisture regulating osmotic mass transfer and exchange complex changes clays. However, it is not always possible, even in the presence of special additives to manage the properties of such systems.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ УПРАВЛЕНИЯ
СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРНЫХ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ В
НЕУСТОЙЧИВЫХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ****Е. А. Акказин, А. Д. Кулеkenov**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: бурение, раствор, глины, набухание, литификация.

Аннотация. Строительство нефтяных и газовых скважин в значительной степени зависит от степени взаимодействия горных пород и бурильного инструмента с буровыми промывочными жидкостями. Причем это взаимодействие носит преимущественно физико-химический характер, обусловленный как поверхностными свойствами пород и металлических труб, так и компонентным составом, и технологическими свойствами буровых растворов. Наиболее остро последствия таких взаимодействий проявляются при бурении в глинистых породах слабой литификации. Опыт строительства скважин в подобных породах показывает, что набухания глин является основной проблемой при бурении глинистых пород. В свою очередь такие изменения отрицательно влияют на скорость разрушения горной породы долотом.

В последние годы для строительства скважин в слаболитифицированных глинистых породах используют ингибирующие полимерные буровые растворы, предупреждающие в основном их увлажнение за счет регулирования осмотического массопереноса и изменения обменного комплекса глин.

Наибольшее число осложнений и аварий в бурении вызвано неустойчивостью стенок скважины, преимущественно в глинистых отложениях. Из общего объема осадочных пород на долю глинистых минералов приходится около 80 %. Поэтому характеристика этой породы представляет наибольший интерес.

Известно, что глины – это тонкодисперсные, или пелитовые, породы, состоящие из обломков, поперечный размер которых менее 0,01 мм. Состоят главным образом из продуктов химического выветривания коренных пород и в меньшей мере из частиц, образовавшихся при механическом выветривании других пород [1]. Основные физико-химические свойства глин определяются как минералогическим составом, так и высокодисперсным состоянием. Некоторые глины состоят только из определенного глинистого минерала, большинство же – смесь различных глинистых минералов. В состав глин входит так же колеблющееся количество органических веществ и растворимых в воде солей [2]. К основным порообразующим глинистым минералам относятся монтмориллонит, каолинит, аттапульгит, иллит.

Наиболее серьезные осложнения при бурении скважин возникают в случае потери устойчивости горных пород, слагающих стенки скважин. Возможные случаи потери устойчивости стенок скважин разнообразны, но все они выражаются в отклонении от номинального размера сечения скважины. Увеличение размеров – кавернообразование – обусловлено осыпями или обвалами горных пород, уменьшение – выпучиванием пород. Причины последнего явления также различны. Выпучивание пород может привести как к обвалам (падение пород под действием силы тяжести в направлении к забою скважины), так и к пробкообразованию (течение пород в направлении от забоя к устью скважины) [3].

Особую остроту вопрос борьбы с осложнениями, обуславливающими отклонение размеров скважины от номинальных, приобрел при бурении относительно глубоких скважин.

В геологическом разрезе скважин значительное место занимают глинистые отложения различной степени литификации (глины, аргиллиты, алевролиты и т.д.). В отличие от других пород, глинистые отложения при взаимодействии с водными средами претерпевают существенные физико-химические изменения со всеми вытекающими из этого отрицательными последствиями для устойчивости ствола (осыпи, каверно- и обвалообразование и т.п.). Характер взаимодействия зависит не только от вещественного состава породы, но и от степени метаморфизации. В связи с этим нарушения могут быть с набуханием или без набухания глин [5].

Набухание, как правило, встречается при взаимодействии бурового с пластичными неморфизированными глинами. Существует множество методик определения величины набухания глинистых пород в различных средах [9].

Оценка характера взаимодействия глин с буровыми растворами и их моделями по коэффициентам набухания глины сама по себе не позволяет однозначно судить об устойчивости глинистых пород на стенке скважины. Эти коэффициенты позволяют понять механизм взаимодействия бурового раствора с глиной и качественно оценить интенсивность и направленность процесса [10-13].

Экспериментальная часть

Эксперименты на набухаемость проводились на тестере продольного набухания в динамическом режиме. Тестер оснащен несколькими измерительными ячейками. Исследуемая проба подвергается воздействию бурового раствора, циркулирующего вокруг образца. Дифференциальный датчик продольного удлинения измеряет расширение пробы в вертикальном направлении с интервалом 1 минута с точностью 0,1 %.

Исследования ингибиторов проводились на образцах, полученных из немодифицированного глинопорошка, в составе которого содержится в основном монтмориллонит, спрессованного под давлением 6 МПа, массой 9.6 грамма каждый.

В качестве базового использовался малоглинистый, обработанный полисахаридами раствор следующего состава:

Кальцинированная сода	3 кг/м ³ контроль щелочности
Бентонит	10 кг/м ³ структурообразователь
POLYACPLUS	4 кг/м ³ контроль фильтрации
PACLE	4 кг/м ³ контроль фильтрации
BARAZAN D	1,5 кг/м ³ структурообразователь

Ингибирующие добавки выбирались из условия достижения различного механизма ингибирования. При этом возможны следующие процессы:

- уменьшение поверхностной гидратации за счет замены катионообменного комплекса;
- капсулирование глин полимерами;
- гидрофобизация поверхности глинистых минералов;
- образование в микротрещинах и порах конденсационно-кристаллизационной структуры.

В качестве ингибирующих добавок использовались:

- хлорид калия – 10-70 кг/м³;
- ГКЖ – 1-5 кг/м³.

При таком подборе ингибиторов можно отметить, что хлориды калия и аммония участвуют в обменных реакциях и гидрофобизуют поверхность глин, ГКЖ гидрофобизуют поверхность.



Рисунок 1 – Тестер продольного набухания в динамическом режиме

Результаты и их обсуждение

Ингибирующая способность исследуемых растворов оценивалась по изменению степени набухания образца. Концентрация ингибиторов постепенно увеличивалась. Наблюдения производились через 1 час, 2, 3, 12 и 24 часа после начала опыта.

Результаты исследования набухания приведены в виде графиков, на рисунках 2, 3.

Рисунок 2 показывает, что увеличение концентрации хлорида калия приводит к снижению интенсивности набухания. Однако глинистый образец при содержании хлорида калия 20 кг/м³, набухает на протяжении всего эксперимента. Увеличение концентрации KCl приводит к затуханию процесса набухания. При этом после 12 часов образцы начинают разрушаться.

Наиболее стабильно вели себя образцы, помещённые в раствор, обработанный органическим гидрофобизатором ГКЖ (рисунки 3). При этом набухание прекращается уже через три часа, а степень набухания не превышает 13% уже при концентрации ГКЖ – 1 кг/м³, при том, что рекомендуемая концентрация – 5-10 кг/м³, такое поведение образца связано с адсорбцией реагента на поверхности образцов с образованием гидрофобного слоя.

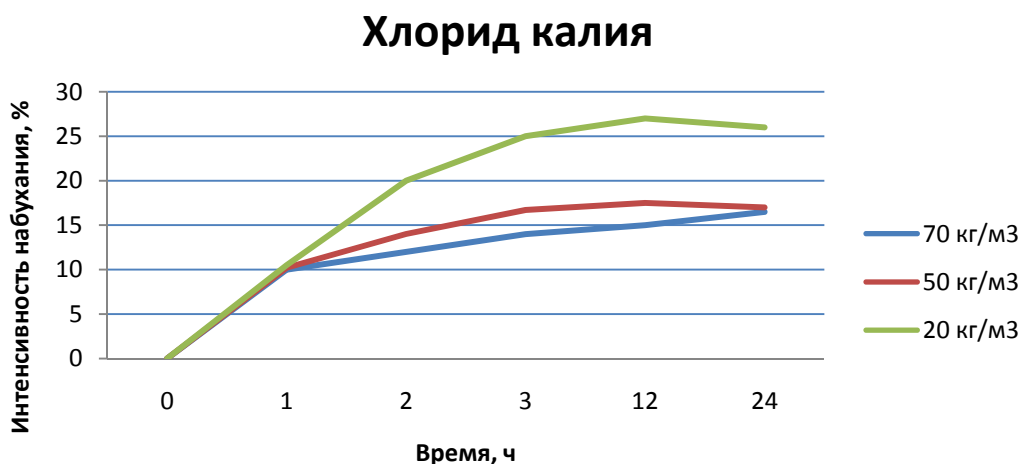


Рисунок 2 – Изменение степени набухания во времени в растворе хлорида калия

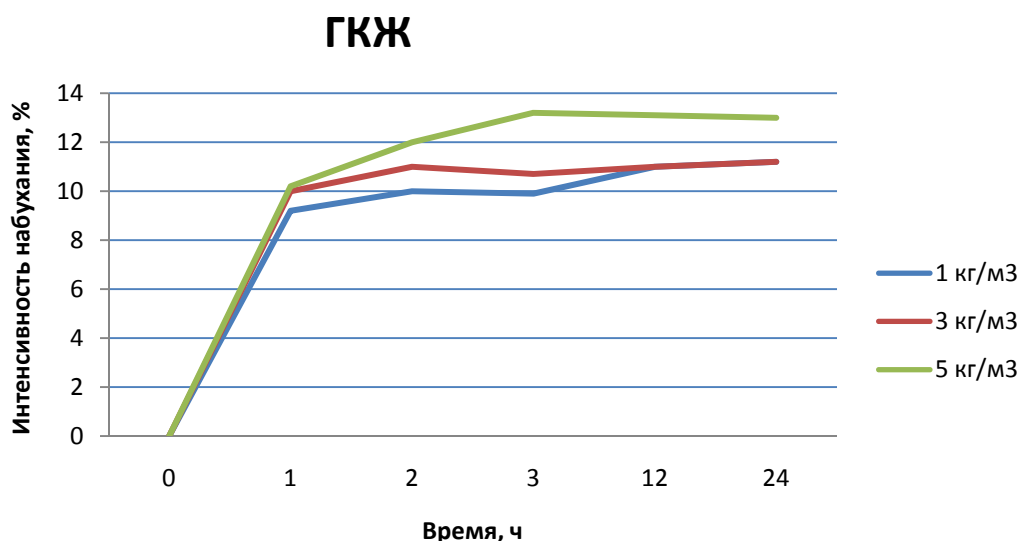


Рисунок 3 – Изменение степени набухания во времени в растворе ГКЖ

На основе анализа результатов лабораторных исследований можно сделать определённые выводы о возможности увеличения ингибирующей способности базового раствора, а именно:

- ингибирования можно добиться использованием неорганических и органических реагентов, обеспечивающих разные механизмы гидратации глин;
- эффективность ингибирующей способности бурового раствора, обеспечивают добавки ГКЖ [13-15].

Таким образом, правильный выбор ингибирующей добавки позволяет решить проблему стабилизации глинистых отложений, но свойства таких всегда сложно регулировать, поэтому для поддержания свойств промывочной жидкости необходима эффективная система управления свойствами малоглинистых полимерных буровых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Иванова М.Ф. Общая геология с основами исторической геологии. – М.: Высшая школа, 1980. – 440 с.
- [2] Ахмадеев Р.Г., Данюшевский В.С. Химия промывочных и тампонажных жидкостей. – М.: Недра, 1981. – 265 с.
- [3] Даминова А.М. Породообразующие минералы. – М.: Высшая школа, 1974. – 205 с.
- [4] Горбунов Н.И. Минералогия и коллоидная химия почв. – М.: Наука, 1974. – 314 с.

- [5] Ананьев В.П. Инженерная геология и гидрогеология. – М.: Высшая школа, 1980. – 271 с.
- [6] Белов В.П. Образование каверн при бурении. – М.: Недра, 1970.
- [7] Михеев В.И. Технологические свойства буровых растворов. – М.: Недра, 1979. – 246 с.
- [8] Грей Дж. Р., Состав и свойства буровых агентов / Пер. с англ. – М.: Недра, 1985. – 368 с.
- [9] Деминская Н.Г. Оптимизация составов буровых растворов для бурения скважин в неустойчивых горных породах на площадях Печоро-Кожвинского мегавала // Тез. докл. научно-технической конференции преподавателей и сотрудников. – Ухта: УГТУ, 2004. – С. 12-13.
- [10] Уляшева Н.М., Деминская Н.Г. Регулирование адгезионных процессов в литифицированных глинах // НТЖ Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2008. – № 6. – С. 25-26.
- [11] Уляшева Н.М., Деминская Н.Г. Влияние адгезионно-активных добавок на кольматацию трещиноватых пород // Специализированный сборник «Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений». – № 2. – М.: ЗАО Локус станди, 2008. – С. 46-49.
- [12] Пименов И.Н. Анализ эффективности моделей управления свойствами буровых растворов, применительно к малоглинистым полимерным буровым растворам // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2012. – № 4. – С. 32-34.
- [13] Пименов И.Н. Выбор параметров-критериев управления свойствами малоглинистых полимерных буровых растворов // Современные научные исследования и инновации. – Октябрь, 2012.
- [14] Крылов В.И., Крецул В.В. Особенности технологии промывки горизонтальных скважин // Нефтяное хозяйство. – 2001. – № 7. – С. 20-24.
- [15] Лукманов Р.Р., Бабушкин Э.В., Лукманова Р.З., Попов В.Н. Повышение устойчивости глинистых пород при больших зенитных углах // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2007. – № 8. – С. 34-37
- [16] Алимжанов М.Т., Байзаков М.К., Смагулов Б.А. Устойчивость пород пристволенной зоны в условиях разупрочняющего действия бурового раствора // Нефтяное хозяйство. – 1997. – № 2. – С. 14-16.
- [17] Миненков В.М., Кошелев В.Н., Урманчеев В.И., Серебренникова Э.В., Аникеенко Г.И. Гидрофобизирующий раствор «Силик» для бурения скважин и вскрытия продуктивных пластов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2006. – № 11. – С. 28-32.
- [18] Иносаридзе Е.М., Змеев Промысловый опыт применения буровых растворов и других технико-технологических решений при бурении горизонтальных и пологих скважин // Бурение и нефть. – 2007. – № 3. – С. 28-32.
- [19] Шарафутдинова Р.З., Близиюков В.Ю. Исследование неустойчивости глинистых горных пород при применении ингибированных буровых растворов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2010. – № 7. – С. 31-33.
- [20] Лущпеева О.А., Проводников Г.Б., Лодина И.В., Вахрушев Л.П., Полищученко В.П. Высокоингибирующий экологически безопасный буровой раствор для бурения горизонтальных скважин // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 9. – С. 46-49.

REFERENCES

- [1] Ivanov M.F. General Geology with bases of historical geology. M.: VysshayaShkola, **1980**, 440 p. (in Russ.)
- [2] Akhmadeev R.G., Danyushevsky B.C. Chemistry flushing and grouting fluids. M.: Nedra, **1981**, 265 p. (in Russ.)
- [3] Daminova A.M. Rock-forming minerals. M.: VysshayaShkola, **1974**, 205 p. (in Russ.)
- [4] Gorbunov N.I. Mineralogy and colloid chemistry of soils. M.: Nauka, **1974**, 314 p. (in Russ.)
- [5] Ananiev V. Engineering geology and hydrogeology. M.: Vysshaya Shkola, **1980**, 271 p. (in Russ.)
- [6] Belov V.P. The formation of cavities in the drilling. M.: Nedra, **1970**, 230 p. (in Russ.)
- [7] Mikheev B.I. Technological properties of drilling fluids. M.: Nedra, **1979**, 246 p. (in Russ.)
- [8] Gray J.R. Composition and properties of drilling agents. M.: Nedra, **1985**, 368 p. (in Russ.)
- [9] Deminskaya N.G. Optimization of drilling fluid compositions for drilling in unstable the areas of the Pechora-Kozhvinского field. Proc. rep. scientific and technical conference of teachers and employees Ukhta UGTU, **2004**, 12-13 (in Russ).
- [10] Ulyasheva N.M., Deminskaya N.G. Regulation of adhesion processes lithified clays. Construction of oil and gas wells on land and at sea, **2008**, 6, 25-26 (in Russ).
- [11] Ulyasheva N.M., Deminskaya N.G. Specialized book "Geology, drilling, development and exploitation of gas and gas condensate fields, **2008**, 2, 46-49 (in Russ).
- [12] Pimenov I.N. Analysis of the efficiency properties of drilling fluids management models applied to low claypolymer drilling fluids. Construction of oil and gas wells on land and at sea, **2012**, 4, 32-34 (in Russ).
- [13] Pimenov I.N. Selection criteria for the control-parameters properties low clay polymer drilling fluids. Modern scientific research and innovation, **2012**, October (in Russ).

- [14] Krylov V.I., Kretsul V.V. Features washing technology of horizontal wells. *Oil Industry*, **2001**, 7, 20-24 (in Russ).
- [15] Lukmanov P.P., Babushkin E.V., Lukmanova R.Z., Popov V.N. Enhancing the stability of clay rocks at large zenith angles. Construction of oil and gas wells on land and at sea, **2007**, 8, 34-37 (in Russ).
- [16] Alimzhanov M.T., Baizakov M.K., Smagulov B.A. Stability rocks near-wellbore zone in a softening action of the mud, *Oil Industry*, **1997**, 2, 14-16 (in Russ).
- [17] Minenkov V.M., Koshelev V.N., Urmanceev V.I., Serebrennikov E.V., Anikeenko G.I. Hydrophobising solution "Silica" for drilling wells and drilling into productive formations. Construction of oil and gas wells on land and at sea, **2006**, 11, 28-32 (in Russ).
- [18] Inosaridze E.M. Kites Fishing experience with drilling fluids and other technical and technological solutions in the drilling of horizontal wells and shallow. *Drilling and Oil*, **2007**, 3, 28-32 (in Russ).
- [19] Sharafutdinova R.Z., Bliznyukov V.Y. Research instability argillaceous rocks in the application of inhibited drilling fluids. Construction of oil and gas wells on land and at sea, **2010**, 7, 31-33 (in Russ).
- [20] Lushpeeva O.A., Provodnikov G.B., Lodin I.V., Vahrushev L.P., Polishchuchenko V.P. Highly inhibiting environmentally safe drilling fluid for drilling horizontal wells. *Oil Industry*, **2007**, 9, 46-49 (in Russ).

ТҰРАҚСЫЗ САЗДЫ ЖЫНЫСТАРДА ПОЛИМЕРДІ БҰРҒЫЛАУ СҰЙЫҚТАРЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН БАСҚАРУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖЕТІЛДІРУ

Е. А. Акказин, А. Д. Кулеkenов

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: бұрғылау, бұрғылау сұйығы, саз, ісіну, литификация.

Аннотация. Мұнай және газ ұңғымаларын бұрғылау бұрғылау сұйықтығының тау жынысымен және бұрғылау құрылғысымен әрекеттесуіне тәуелді. Бұл әрекеттесудің тау жыныстарының және металл құбырлардың беттік әрекеттесу қасиеттерімен қоса, бұрғылау сұйықтығының компоненттік құрамына және технологиялық қасиеттеріне тәуелді болған физико-химиялық процесс. Бұл әрекеттесудің теріс салдары литификациясы әлсіз болған сазды тау жыныстарын бұрғылау кезінде пайда болады. Осындай жыныстарда бұрғылау тәжірибесі көрсеткендей, Сызды тау жыныстарының ісінуі ең басты проблема болып табылады. Өз кезегінде бұндай өзгерістер бұрғымен тау жыныстарын бұзу жылдамдығын азайтады.

Сонғы жылдарда литификациясы әлсіз сазды тау жыныстарын бұрғылау кезінде ингибитрлі полимерлі бұрғылау сұйықтарын қолданады. Олар тау жынысының ылғалдануының, осматикакалық масса алмасуды реттеу, және саздардың алмасу комплексін өзгерту арқылы, алдын алады.

Бұрғылау кезінде қиындықтардың көбі сазды жыныстардағы ұңғымалар қабырғаларының тұрақсыздығынан болады. Шөгінді тау жыныстарында минералды сазды жыныстадың үлесі 80%.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 91 – 97

**PECULIARITIES OF ELECTROCHEMICAL CORROSION
OF METAL COVERED WITH SUPERHYDROPHOBIC FILMS
IN THE ELECTROLYTE SOLUTIONS****V. I. Vigdorovich¹, L. E. Tsygankova², A. K. Baeshova³, A. B. Baeshov⁴**¹All-Russian Scientific Institute of Machinery and Oil-products Application in Agriculture, Tambov, Russia,²Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia,³Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,⁴D. V. Sokolsky Institute of organic catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: vits21@mail.ru; azhar_b@bk.ru; bayeshov@mail.ru

Key words: carbon steel, super hydrophobization, electrochemical corrosion, rate, reaction, anode, cathode, protection effect.

Abstract. Some of the issues of using the method of super hydrophobization of metal surfaces to protect them from corrosion are summarized. It is shown that the super hydrophobization substantially improves the corrosion resistance of metals due to the retardation of both partial electrode reactions; the solution deaeration leads to reverse effect.

In order to clarify the kinetics of the partial electrode reactions at super hydrofobized steel St3, kinetics of anodic and cathodic processes has been studied in 0.5 M NaCl solution. The dependence in the time of E_{cor} value, anodic Tafel slope and general corrosion rate (K) has been obtained up to a steady state, which is reached after about 72 hours. Simultaneously K reduced by 23 ± 3 times as compared with steel without the film, which in both cases corrodes by an electrochemical mechanism. However, this process probably occurs only on sites with a wetted surface.

УДК 620.193

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ,
ПОКРЫТЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ ПЛЁНКАМИ,
В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ****В. И. Вигдорович¹, Л. Е. Цыганкова², А. К. Баешова³, А.Б. Баешов⁴**¹Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, Россия,²Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, Тамбов, Россия,³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,⁴Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: углеродистая сталь, супергидрофобизация, электрохимическая коррозия, скорость, реакция, анод, катод, защитное действие.

Аннотация. Обобщены некоторые вопросы использования метода супергидрофобизации поверхности металлов для защиты их от коррозии. Показано, что супергидрофобизация существенно повышает коррозионную стойкость металлов аэрированных растворах за счёт торможения обеих парциальных электродных реакций, в деаэрированных средах - ведёт к обратному эффекту.

С целью уточнения особенностей парциальных электродных реакций на супергидрофобизированной стали Ст3 изучена кинетика анодного и катодного процессов в 0,5 М растворе NaCl. Получена зависимость во времени величин её $E_{кор}$, анодного тафелевского наклона и общей скорости коррозии (К) вплоть до установления стационарного состояния, которое достигается, примерно, через 72 ч. Одновременно К снижается в 23 ± 3 раз по сравнению с незащищённой сталью, которая в обоих случаях корродирует по электрохимическому механизму. Однако этот процесс, видимо, протекает, исключительно на участках со смоченной поверхностью.

Введение. В последнее десятилетие начались систематические исследования защиты металлов от коррозии гидрофобными и супергидрофобными плёнками различного состава. Речь идёт о покрытиях, повышающих угол смачивания до $115-120^\circ$ и снижающих угол скатывания до $\sim 10^\circ$. Отметим, что под углом скатывания понимается минимальный угол, при котором капля воды скатывается с поверхности. В массе публикаций [1-24], представляющих в данном случае лишь малую толику их реального числа, очень большое внимание уделяется нанесению защитных плёнок супергидрофобизаторов, позволяющих увеличить контактный угол до $165-171^\circ$ [20] (в англоязычной литературе так обозначается краевой угол смачивания – contact angle). Одновременно при этом наблюдается существенное снижение скорости коррозии (СК) до 8 раз [23], а иногда и до 10^4 раз [16]. В настоящей статье приводится лишь небольшой перечень публикаций, так как не ставится цель их детального обсуждения и обобщения.

Гидрофобизация металлических поверхностей осуществляется весьма различными химическими и электрохимическими методами. С ними можно ознакомиться в [3, 5, 14-16, 19, 22, 24]. В настоящей работе в качестве супергидрофобизатора использован метокси- $\{3-[(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8\text{-пентадекафторооктил})\text{-окси}]\text{-пропил}\}$ -силана (МППС).

Супергидрофобизации поверхности способствует рост её шероховатости, которая по высоте пиков часто существенно зависит от времени формирования плёнки [24].

Как следует из представлений, развиваемых большинством исследователей [21, 22], гидрофобные и супергидрофобные плёнки не являются сплошными. Суммарная доля смоченной поверхности (рисунок 1, площадка 3) может достигать 10%, её величина является функцией качества покрытий [24].

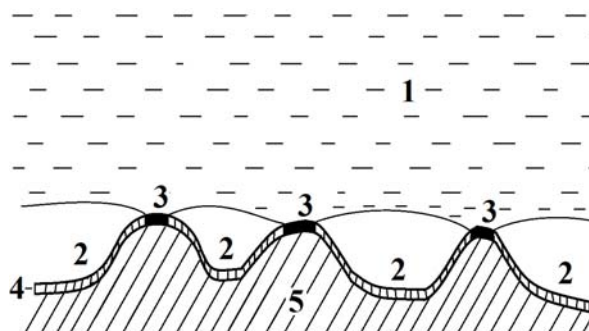


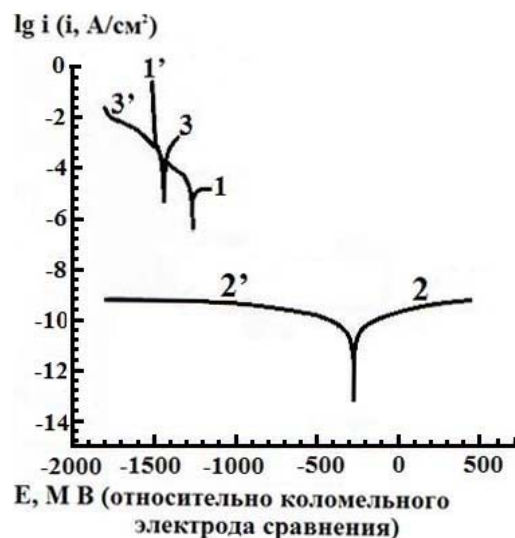
Рисунок 1 – Схематическое представление системы, расположенной на металлической подложке:
1 – рабочий раствор; 2 – воздушная прослойка; 3 – гидрофильные участки поверхности металла;
4 – текстурированный слой с наносупергидрофобизирующим агентом; 5 – металлическая подложка

Супергидрофобные слои чаще всего характеризуются низкой диэлектрической проницаемостью и трудно представить под ними образование ионного двойного электрического слоя в растворах электролитов. Однако ДЭС может формироваться на гидрофильных участках (рисунок 1), что приводит на них к электрохимической коррозии металлов.

Из рисунках 1 следует, что удаление прослойки воздуха должно резко повысить скорость коррозии металла за счёт ускорения парциальных электродных процессов. Действительно, подобная картина наблюдалась при гидрофобизации поверхности цинка (рисунок 2) [5].

Деаэрация не только резко увеличивает скорость коррозии цинка с плёнкой гидрофобизирующего агента (волокнистый углерод), но и существенно облегчает катодную реакцию (кривая 2, рисунок 2).

Рисунок 2 – Поляризационные кривые в 3,5% NaCl.
1 и 1' – чистый цинк;
2 и 2' – цинк с супергидрофобизированным слоем;
3 и 3' – цинк с супергидрофобизированным слоем
после деаэрации [5]



Методика эксперимента

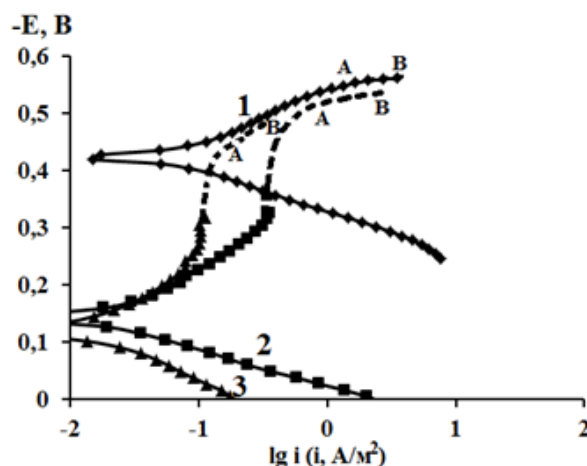
Поверхность образцов стали, армированных в оправку из отвержденной эпоксидной смолы ЭД-6, в двух экспериментальных сериях предварительно текстурировали лазерной обработкой, затем на неё хемосорбировали супергидрофобизирующий агент (МППС), образующий слой толщиной 2-3 нм, с краевым углом смачивания $168 \pm 18^\circ$.

Для снятия потенциодинамических (развертка со скоростью 0,66 мВ/с) поляризационных кривых использован потенциостат РС-Pro MF (производство ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН). Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитаны на н.в.ш. Противозлектрод – гладкая платина, рабочий электрод с площадью поверхности $0,8 \text{ см}^2$.

Экспериментальные результаты

Результаты экспериментов, полученные через 0,25 ч после погружения электродов двух экспериментальных серий в рабочий раствор, приведены на рисунке 3.

Рисунок 3 – Поляризационные кривые стали, полученные через 0,25 ч после погружения в 0,5 М раствор NaCl. Гидрофобизация: 1 – отсутствует; 2 – 1-я серия образцов; 3 – 2-я серия. Здесь и далее поляризационные кривые сняты в аэрируемых растворах на стационарном электроде



Потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ углеродистой стали без покрытия равен $-0,420 \text{ В}$, сталь корродирует в активном состоянии. Величина $E_{\text{кор}}$ супергидрофобизированной стали (1-я серия) близка к $-0,140 \text{ В}$. На катодной ветви поляризационной кривой (рисунок 3 кривая 2) отчетливо наблюдается участок предельного тока. Скорость коррозии стали – $0,009 \text{ г}/(\text{м}^2 \text{ ч})$ коэффициент γ (характеризующий защитное действие покрытия), рассчитанный из зависимости:

$$\gamma = K_0/K_r,$$

где K_0 и K_r – соответственно скорости коррозии негидрофобизированной и гидрофобизированной стали, близок к 60. Сопоставление кривых 1 и 2, рисунок 3 показывает, что на гидрофобизированной стали сильно заторможена (по сравнению с её незащищенным образцом) скорость анодной реакции, в то время как скорость катодного процесса существенно повышена. Коррозия стали лимитируется ионизацией металла, поэтому она также многократно понижена. Величина $E_{кор}$ образцов 2-й серии равна $-0,120$ В, $V_a \sim 0,070$ В.

После 24-часовой выдержки гидрофобизированных электродов в коррозионной среде (0,5 М NaCl in situ) картина существенно изменяется (рисунок 4).

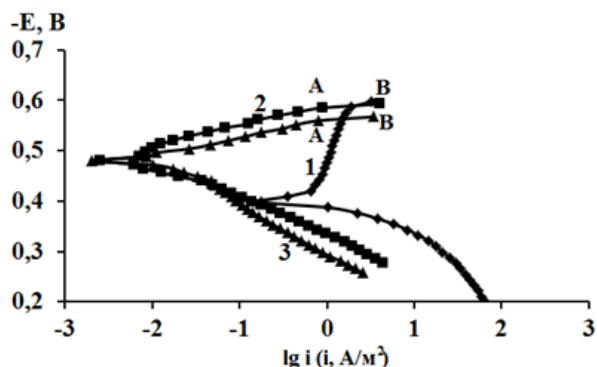


Рисунок 4 – Поляризационные кривые стали в 0,5 М растворе NaCl после 24-х часового воздействия коррозионной среды.

Гидрофобизация:

1 – отсутствует; 2 – 1-я серия; 3 – 2-я серия

Потенциал коррозии такой стали (независимо от номера серии) резко снижается, составляя $\sim -0,480$ В ($\Delta E_{кор}$ составляет по сравнению с исходной негидрофобизированной сталью порядка $0,06$ В). При этом потенциал коррозии негидрофобизированной стали практически не изменяется ($E_{кор} \sim -0,400$ В, рисунок 4, кривая 1). На катодной ветви поляризационной кривой (ПК) появляется участок АВ, видимо, соответствующий реакции разряда воды.

На катодных ветвях ПК негидрофобизированной стали участок предельного тока присутствует, но проявляется область АВ, как и в случае кривой 1 рисунка 3. Видимо, в этой области, начиная с потенциала E_A , параллельно протекают суммарные катодные реакции разряда растворённого кислорода и воды, т.е. помимо кислородной появляется и «водная» деполаризация.

Величина катодного тафелевского наклона гидрофобизированной стали неожиданно снижается до $0,040$ В (рисунок 4, кривые 2 и 3).

На гидрофобизированном стальном электроде второй серии картина остаётся прежней (рисунок 4, кривые 2 и 3). Не изменяются и величины V_a и $E_{кор}$ ($-0,480$ В). Плотность тока коррозии в пределах ошибки эксперимента на гидрофобизированных электродах обеих серий одинакова и составляет $\sim 0,01$ А/м² (в расчёте на видимую поверхность), в то время как на негидрофобизированной стали она близка к $1,20$ г/(м²ч), соответственно величина γ равна 120. Отметим, что столь высокая величина γ достигается за счёт торможения как катодной, так и анодной реакций, но подавление катодного процесса значительно выше.

Через 72 ч пребывания электродов в 0,5 М растворе NaCl переход от негидрофобизированной стали к супергидрофобизированной (1-я серия) характеризуется снижением величины γ до 23, которая к этому времени для обеих серий электродов становится практически одинаковой (рисунок 5, кривые 2 и 3). При $E_{кор}$ супергидрофобизированная сталь окисляется в активном состоянии (рисунок 5, 1-я серия, кривая 2), скорость её анодной реакции (i_a) по-прежнему повышена по сравнению с i_a негидрофобизированного металла. Величина V_a существенно понижена и близка к $0,040$ В (рисунок 5, кривые 1 и 2). Но при E стали порядка $-0,57$ В ($\Delta E = 0,03$ В от $E_{кор}$, иначе говоря, $E_a - E_{кор} = 0,03$ В) достигается потенциал пассивации металла (образец 2-й серии). При этом наблюдается небольшой максимум пассивации и далее сталь корродирует (при $E_a > E_{пас}$) в пассивном состоянии (до потенциала точки С (E_c)). При достижении в процессе анодной поляризации потенциала E_c наблюдается перепассивация, либо пробой пассивного состояния. Этот вопрос специально не изучался, так как для коррозионной стойкости стали вблизи $E_{кор}$ он не представляет интереса. Характер же катодной кривой остаётся прежним (кривые 3, рисунки 4 и 5).

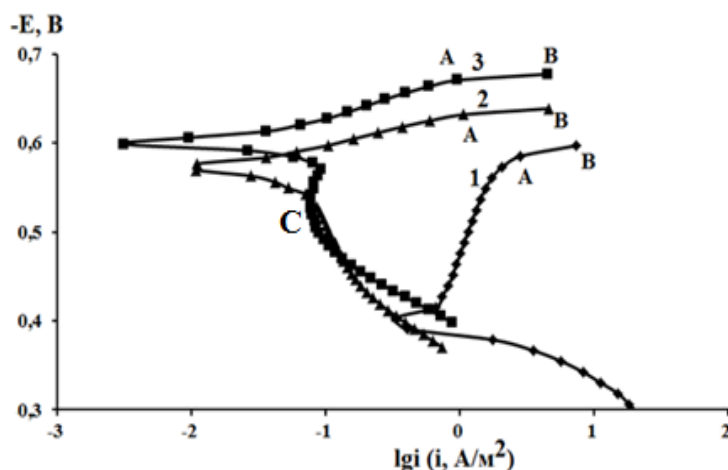


Рисунок 5 – Поляризационные кривые стали после 72 ч воздействия коррозионной среды в 0,5 М растворе NaCl.
Гидрофобизация: 1 – отсутствует; 2 – 1-я серия; 3 – 2-я серия

Сталь первой серии ведёт себя подобным же образом (кривые 2 и 3, рисунок 5), но её потенциал коррозии выше на 0,030–0,040 В. На анодных поляризационных кривых гидрофобизированной стали (в обеих сериях), полученных через 96 и 144 ч после погружения в раствор, картина остаётся подобной, но переход к пассивному состоянию выражен менее чётко (рисунки не приводятся). Величина γ стационарного значения равна 23 ± 3 .

Выводы.

1. Супергидрофобизация поверхности стали приводит в растворах электролитов к резкому торможению катодной и анодной реакций.
2. Коррозия защищённой стали протекает по электрохимическому механизму на участках со смоченной поверхностью, где её механизм не претерпевает изменений.
3. Относительное торможение парциальных электродных реакций на активных участках поверхности изменяется во времени до установления стационарного состояния с τ_c , равным в хлоридных средах порядка 72 ч. Также во времени до τ_c изменяется и защитное действие покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б., Анализ смачивания как эффективный метод изменения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов. Заводская лаборатория // Диагностика металлов. – 2010. – Т. 76. – С. 27-36.
- [2] Yu D., Tian J., Dai J., Wang X. Corrosion resistance of three – layer superhydrophobic composite coating on carbon steel in sea water // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 55. – P. 409-419.
- [3] Ishizaki T., Hiedi J., Saito N., Saito N., Takai O. Corrosion resistance and chemical stability of superhydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma – enhanced chemical vapor deposition // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 7094-7101.
- [4] Boinovich L.B., Gnedenkov S.V., Alpysaeva D.A., Eqorin V.S., Emel'yanenko A.M., Sinebryuhov S.L., Zaretckaya A.R. Corrosion resistance of composite coating on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers // *Corr. Sci.* – 2012. – Vol. 55. – P. 238-245.
- [5] Qiu R., Zhang D., Wang P. Superhydrophobic-carbon fibre growth on a zinc surface for corrosion inhibition // *Corr. Sci.* – 2013. – Vol. 66. – P. 350-359.
- [6] Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М., Музафаров А.М., Мышковский А.М., Пашинин А.С., Цивадзе А.Ю., Ярова Д.И. Получение и применение супергидрофобных плёнок для предотвращения токов утечки // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2008. – № 22. – С. 17-23.
- [7] Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия принципы создания, свойства, применения // *Успехи химии.* – 2008. – Т. 17. – С. 619-638.
- [8] Xu Q.F., Wang J.N.A. Superhydrophobic coating on aluminium foil with an anti – corrosive property // *New J. Chem.* – 2009. – Vol. 33. – P. 734-738.

- [9] He T., Wang Y.C., Zhang Y.J., Lv Q., Xu T.G., Liu T. Super- hydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater // *Corr. Sci.* – 2009. – Vol. 51. – P. 1757- 1761.
- [10] Barkhudarov P.M., Shah P.B., Watkins E.B., Doshi D.A., Brinker C.J., Majewski J. Corrosion inhibition using superhydrophobic films // *Corr. Sci.* – 2008. – Vol. 50. – P. 897-902.
- [11] Liu T., Dong L.H., Liu T., Zin Y.S. Investigations on reducing microbiologically influenced corrosion of aluminum by using super- hydrophobic surfaces // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 5281-5285.
- [12] Li X., Shen J. A facile two- step dipping process based on two silica systems for a superhydrophobic surfacer // *Chemical Communications.* – 2011. – Vol. 47. – P. 10761-10763.
- [13] Wang J.P., Zhang D., Qiu R., Hou B.R. Super- hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier // *Corros. Sci.* – 2011. – Vol. 53. – P. 2080-2086.
- [14] He Z., Ma M., Xu X., Wang J., Chen F., Deng H., Wang K., Zhang Q., Fu Q. Fabrication of superhydrophobic coating via a facile and versatile method based on nanoparticle aggregates // *Applied Surface Science.* – 2012. – Vol. 258. – P. 2544-2550.
- [15] Ejenstam L., Ovaskainen L., Rodriguez- Meizoso I., Wagberg L., Pan J., Serin A., Claesson P.M. The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection – The AKD example // *J. Colloid and Interface Science.* – 2013. – Vol. 412. – P. 56-64.
- [16] Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Вялый И.Е., Пашин А.С., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Супергидрофобные композиционные покрытия на поверхности магниевого сплава // *Вестник ДВО РАН.* – 2013. – № 5. – С. 3-11.
- [17] Алпысбаева Д.А., Вершок Д.Б., Емельяненко А.М., Батищев О.В., Кузнецов Ю.И., Бойнович Л.Б. Супергидрофобизация низкоуглеродистой стали поверхностными покрытиями // *Коррозия: материалы и защита.* – 2013. – № 8. – С. 42-47.
- [18] Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Супергидрофобные защитные покрытия на сплаве алюминия // *Вестник ДВО РАН.* – 2014. – № 2. – С. 52-61.
- [19] Khorsand S., Raeissi K., Ashrafizadeh F. Corrosion resistance and long-term durability of super- hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process. // *Applied Surface Science.* – 2014. – Vol. 305. – P. 498-505.
- [20] Cheng Y., Lu S., Xu W., Wen H. Fabrication of Au-AlAu₄-Al₂O₃ superhydrophobic surface and its corrosion resistance // *RSC Advances.* – 2015. – Vol. 5. – P. 15387-15394.
- [21] Ou J., Liu M., Li W., Xue M., Li C. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces of Ti alloys in NaCl solutions // *Applied Surface Science.* – 2012. – Vol. 258. – P. 4724-4728.
- [22] Lu Z., Wang P., Zhang D. Super- hydrophobic film fabricated on aluminium surface as barrier to atmospheric corrosion in a marine environment // *Corrosion Science.* – 2015. – Vol. 258. – P. 287-296.
- [23] Lu D., Ou J., Xue M., Wang F. Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solution // *Applied Surface Science.* – 2015. – Vol. 333. – P. 163-169.
- [24] Huang Y., Sarkar D.K., Gollant D., Chen X.G. Corrosion resistance properties of superhydrophobic copper surface fabricated by one – step electrochemical modification process // *Applied Surface Science.* – 2013. – Vol. 282. – P. 689-694.

REFERENCES

- [1] Emel'ianenko A.M., Boinovich L.B. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika metallov.* **2010**, 76, 27-36 (in Russ).
- [2] Yu D., Tian J., Dai J., Wang X. *Electrochim. Acta*, **2013**, 55, 409– 419.
- [3] Ishizaki T., Hiedi J., Saito N., Saito N., Takai O. *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 7094-7101.
- [4] Boinovich L.B., Gnedenkov S.V., Alpyseva D.A., Egorin V.S., Emel'yanenko A.M., Sinebryuhov S.L., Zaretckaya A.R. *Corr. Sci.* **2012**, 55, 238-245.
- [5] Qiu R., Zhang D., Wang P. *Corr. Sci.* **2013**, 66, 350-359.
- [6] Boinovich L.B., Emel'ianenko A.M., Muzafarov A.M., Myshkovskii A.M., Pashinin A.S., Tsivadze A.Iu., Iarova D.I. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii.* **2008**, 22, 17-23 (in Russ).
- [7] Boinovich L.B., Emel'ianenko A.M. *Uspekhi khimii.* **2008**, 17, 619-638 (in Russ).
- [8] Xu Q.F., Wang J.N. *New J. Chem.* **2009**, 33, 734-738.
- [9] Ne T., Wang Y.C., Zhang Y.J., Lv Q., Xu T.G., Liu T. *Corr. Sci.* **2009**, 51, 1757-1761.
- [10] Barkhudarov P.M., Shah P.B., Watkins E.B., Doshi D.A., Brinker C.J., Majewski J. *Corr. Sci.* **2008**, 50, 897-902.
- [11] Liu T., Dong L.H., Liu T., Zin Y.S. *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 5281- 5285.
- [12] Li. X., Shen J. *Chemical Communications*, **2011**, 47, 10761-10763.
- [13] Wang J.P., Zhang D., Qiu R., Hou B.R. *Corros. Sci.* **2011**, 53, 2080-2086.
- [14] He Z., Ma M., Xu X., Wang J., Chen F., Deng H., Wang K., Zhang Q., Fu Q. *Applied Surface Science*, **2012**, 258, 2544-2550.

- [15] Ejenstam L., Ovaskainen L., Rodriguez- Meizoso I., Wagberg L., Pan J., Serin A., Claesson P.M. J. Colloid and Interface Science, **2013**, 412, 56-64.
- [16] Gnedkov S.V., Egorkin V.S., Sinebriukhov S.L., Vialyi I.E., Pashin A.S., Emel'ianenko A.M., Boinovich L.B. Vestnik DVO RAN, **2013**, 5, 3-11 (in Russ).
- [17] Alpysbaeva D.A., Vershok D.B., Emel'ianenko A.M., Batishchev O.V., Kuznetsov Iu.I., Boinovich L.B. Korroziia: materialy i zashchita. **2013**, 8, 42-47 (in Russ).
- [18] Gnedkov S.V., Egorkin V.S., Sinebriukhov S.L., Emel'ianenko A.M., Boinovich L.B. Vestnik DVO RAN, **2014**, 2, 52-61 (in Russ).
- [19] Khorsand S., Raeissi K., Ashrafizadeh F. Applied Surface Science, **2014**, 305, 498-505.
- [20] Cheng Y., Lu S., Xu W., Wen H. RSC Advances, **2015**, 5, 15387-15394.
- [21] Ou J., Liu M., Li W., Xue M., Li C. Applied Surface Science. **2012**, 258, 4724-4728.
- [22] Lu Z., Wang P., Zhang D. Corr. Sci. **2015**, 258, 287-296.
- [23] Lu D., Ou J., Xue M., Wang F. Applied Surface Science. **2015**, 333, 163-169.
- [24] Huang Y., Sarkar D.K., Gollant D., Chen X.G. Applied Surface Science, **2013**, 282, 689-694.

**АСА ГИДРОФОБТЫ ҚАБЫРШАҚТАРМЕН ЖАБЫЛҒАН МЕТАЛДАРДЫҢ
ЭЛЕКТРОЛИТТЕР ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ
КОРРОЗИЯСЫНЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ**

В. И. Вигдорович¹, Л. Е. Цыганкова², А. К. Башова³, А.Б. Башов⁴

¹ Техниканы және мұнай өнімдерін ауыл шаруашылығында қолдану
Бүкілресейлік ғылыми-зерттеу институты, Тамбов, Ресей,

² Г. Р. Державин атындағы Тамбов мемлекеттік университеті, Тамбо, Ресей,

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

⁴ Д. В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: көміртектенген болат, аса гидрофобтану, электрохимиялық коррозия, жылдамдық, реакция, анод, катод, қорғаушы әсер.

Аннотация. Металдарды коррозиядан қорғау үшін қолданылатын олардың бетінің аса гидрофобтану әдістерінің кейбір мәселелері тұжырымдалған. Аса гидрофобтанудың азирленген ерітінділерде екі парциалдық электродтық реакциялардың тежелуінің нәтижесінде металдардың коррозияға төзімділігін айтарлықтай жоғарылататыны, ал деазирленген ерітінділерде – кері эффект болатыны көрсетілген.

Аса гидрофобталған болатта (Ст3) жүретін парциалдық электродтық реакциялардың ерекшеліктерін нақтырақ айқындау мақсатында 0,5 М NaCl ерітіндісінде анодтық және катодтық реакциялардың кинетикасы зерттелді. Коррозияның жалпы жылдамдығының (K) анодтық Тафелдік қисықтықтың $E_{кор}$, уақытқа тәуелділігі алынды, тәуелділік тұрақты күйдің орнығуына дейін зерттелді, бұл күй жуық шамамен 72 сағатта орнықты. Сонымен қатар екі жағдайда да коррозияға электрохимиялық механизммен ұшырайтын қорғалмаған болатқа қарағанда K 23 ± 3 есе азаяды. Дегенмен, бұл процесс тек ылғалданған учаскелерде жүреді деп болжауға болады.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 98 – 106

**NMR-SPECTROSCOPIC RESEARCH OF LASALOCID
CINNAMYL ESTER AND ITS COMPLEXES
WITH METAL CATIONS**

**A. S. Tukibayeva¹, B. N. Kabylbekova¹, Natali Musial²,
Radoslaw Pankiewicz², Bogusława Łęska², A. Bayeshov³, A. M. Medeuova⁴**

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

²Adam Mickiewicz University in Poznań, Poland,

³D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,

⁴Academic Innovation University, Shymkent, Kazakhstan

Keywords: lasalocidacid derivatives, ionophore, biological activity, monovalent metal cations, NMR-spectroscopy.

Abstract. In this article the results of spectroscopic and semi empirical research of lasalocidcinnamyl ester and its complexes with metal cations by using NMR measurements. ¹H NMR spectra of LasCin showed the individual signals, related to the various OH groups. These positions of proton signals indicate that they are involved in relatively weak intramolecular hydrogen bonds.

УДК547.9

**ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЛАСАЛОЦИДНОГО ЭФИРА ЦИННАМИЛОВОГО СПИРТА
И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**

**А. С. Тукибаева¹, Б. Н. Кабылбекова¹, Н. Мусиал²,
Р. Панкевич², Б. Леска², А. Баешов³, А. М. Медеуова⁴**

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан,

²Университет им. Адама Мицкевича в Познани, Польша,

³ИТКЭ им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,

⁴Академический инновационный университет, Шымкент, Казахстан

Ключевые слова: производные ласалоцидной кислоты, ионофор, биологическая активность, катионы одновалентных металлов, ЯМР-спектроскопия.

Аннотация. В статье рассматриваются результаты спектроскопического исследования ласалоцидного эфира циннамилового спирта и его комплексов с катионами металлов с помощью ЯМР измерения. Спектры ¹H ЯМР LasCin показали отдельные сигналы, связанные с различными ОН-группами. Эти позиции сигналов протонов показывают, что они участвуют в относительно слабых внутримолекулярных водородных связях.

Введение. В литературе имеется информация о новом классе антибиотиков, способных доставлять катионы металлов через биологические мембраны и, более конкретно, через митохондриальные мембраны. Биологическая активность этих соединений связана с их естественной способностью образовывать комплексы с ионами металлов и их транспортировку через липидный барьер, который является мембраной, отсюда и название ионофоры или ионные носители [1, 2].

Способность связывающих молекул ионофоров основана на их сродстве, которое соответствует структуре полости хозяина. Чем больше сродство, тем прочнее возникает соединение [3]. Схема переноса ионов через ионофоров показана на рисунке. Размер полости и ионного пучка определяет избирательность ионофоров. Большое значение в процессе селективного молекулярного распознавания также имеет рН среды, ионная сила и вид растворителя [4, 5].

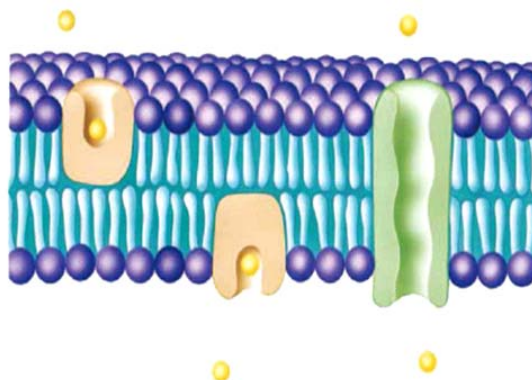


Схема ионного переноса по ионофорам [6]

Многие исследователи занимались проблемой поиска новых антибиотических препаратов. Следует отметить работы С. Ваксмана, которые привели к обнаружению и выделению стрептомицина. К 1940 году были известны пять антибиотиков: микофеноловая кислота (1896 год, Б. Гоziо), пиоционаза (1899 год, Р. Эммерих и О. Лоу), актиномицетин (1937 год, М. Вельш), мицетин (1939 год, А. Красильников) и тиротрицин (1939 год, Р. Дюбо). Этот этап развития учения об антибиотиках получил название периода *антибиотикотерапии*.

Ионы металлов часто встречаются в сольватированных формах, но при контакте с ионофором, молекулы воды постепенно замещаются атомами кислорода, способные координировать катион. Ион металла передается через мембрану и освобождается на другой стороне, и молекула ионофора возвращается в липидную мембрану [7]. Примером такого типа ионофор антибиотика является валиномицин, выделенный из *Streptomyces fulvissimus*.

Открытие природных макроциклических антибиотиков, поддающихся комплексации ионов и нейтральных молекул и позволяющих транспортировать ионы щелочного металла через полупроницаемые мембраны, предоставляет огромный интерес в исследовании линейных и циклических систем, содержащих гетероатомы с изолированной электронной парой. Образование и активность супер-молекулярных видов определяются межмолекулярными взаимодействиями в системах с согласованными размерами, формой и стереоэлектронными свойствами. Определение характера взаимодействия биологически активных агентов со средой требует всестороннего комплексного исследования различными методами [8-10].

Изменения в структуре молекулы, причинённые внесением заместителей, существенно влияют на химическую активность соединений. Характер изменений, причинённый внесением заместителей, очень часто связан с индукционным, мезомерными стерическим эффектом. Новый эффективный метод модификации химической активности соединений включает в себя внесение заместителей, поддающихся комплексной формации. Определение методов синтеза молекул с макроциклическими заместителями, поддающихся формированию устойчивых комплексов с металлическими катионами открыло новые возможности для модификации химической активности большинства биологически активных соединений. Образование комплексов металлических ионов с ионофорами, являющихся молекулами-хозяевами, изменяет активность и селективность металлических ионов и молекул лиганд. Кроме того, этот процесс очень часто включает в себя конформационные изменения в молекулах-хозяевах из-за электронных взаимодействий или переноса заряда в молекулу-хозяина [11-14].

Одной из важнейших проблем современной сельскохозяйственной химия является поиск новых типов соединений, демонстрирующих биологическую активность и определение взаимо-

действий этих соединений с металлическими ионами, для того, чтобы установить связь между комплексными структурами и их биологической активностью.

Трудно оценить количество известных в настоящее время веществ с антимикробной активностью, отметим лишь, что ежегодно на цели их изыскания выделяются огромные средства. Рассмотрим причины столь пристального внимания к ним:

1. Многие антибиотические вещества или продукты их модификации – незаменимые лечебные препараты, широко применялись при лечении инфекционных заболеваний, которые считались ранее либо неизлечимыми, либо характеризовались высокой летальностью.

2. Антибиотики необходимы в сельском хозяйстве как лечебные препараты, а также как стимуляторы роста животных. Кроме того, некоторые антибиотики применяются в пищевой промышленности в качестве консервантов скоропортящейся продукции.

3. Проблема возникновения и широкого распространения резистентных к антибиотикам форм микроорганизмов ставит задачу замены одних антибиотиков другими, более эффективными.

4. Антибиотики широко применяются в научных исследованиях, при изучении отдельных сторон метаболизма организмов, расшифровке тонких молекулярных механизмов биосинтеза белка, функционирования клеточных структур и т.п.

5. Изучение химической структуры и путей образования антибиотиков представляет интерес для специалистов в области химии природных соединений, способствует исследованию механизмов биосинтетической деятельности штаммов-продуцентов, раскрытию основных этапов их физиологии и др. [15].

В связи с этим, изучение методов получения нового класса ионофоров одной из важнейших проблем современной сельскохозяйственной химии является поиск новых типов соединений, демонстрирующих биологическую активность и определение взаимодействий этих соединений с металлическими ионами для того, чтобы установить связь между комплексными структурами и их биологической активностью.

В предыдущей работе мы изучали синтез нового ласалоцидного эфира с 2-аллилоксиэтанолом и чистота полученного продукта были исследованы с помощью ВЭЖХ [16].

В продолжение этих ранних исследований мы описываем в работе результаты спектроскопического исследования ласалоцидного эфира циннамилового спирта его способности образовывать комплексы с некоторыми одновалентными катионами с использованием ЯМР-спектроскопия.

Методика исследования

Спектры ЯМР были записаны в CD_3CN с использованием спектрометра VarianGemini 300 МГц. Все спектры были фиксированы к дейтериевому резонансу CD_3CN . Ошибка в значениях ppm составила 0.01. Все измерения 1H ЯМР были проведены на рабочей частоте 300,075 МГц; флип угол, $PW = 450$; спектральная ширина, $SW = 4500$ Гц; время обнаружения, $v = 2,0$ сек.; задержка релаксации, $d1 = 1,0$ с; $T = 293,0$ К и ТМС в качестве внутреннего стандарта. Цифровое разрешение = 0,2 Гц / точка. Спектры ^{13}C ЯМР были записаны на рабочей частоте 75,454 МГц; $PW = 600$; $SW = 19000$ Гц; $v = 1,8$ с; $d1 = 1,0$ с; $T = 293,0$ К и ТМС в качестве внутреннего стандарта. Уширение линии параметров составило 0,5 или 1 Гц. Были установлены 1H и ^{13}C ЯМР сигналы для каждого вида, используя одно или двумерные (COPY, HETCOR) спектры.

Результаты и обсуждение

1H и ^{13}C ЯМР данные LasCin в ацетонитриле и его 1: 1 комплексы с катионами Li^+ , Na^+ и K^+ в ацетонитриле собраны в таблицах 1–4 соответственно.

К сожалению, комплексы LasCin с катионами Rb^+ и Cs^+ нерастворимы в нужной концентрации в ацетонитриле. Спектры 1H ЯМР LasCin показывают отдельные сигналы, связанные к различным ОН-группам. Наиболее сдвинутый сигнал обнаружен около 10,87 ppm, установленный $O_{37}H$ протону фенольной группы, участвующий в средне сильной внутримолекулярной водородной связи.

Таблица 1 – Химические сдвиги ^1H NMR и ^{13}C NMR сигналов (ppm) ласалоцидной кислоты и его циннамилового сложного эфира [17]

Атом №	LasH		Las-Суп		Различие между химическими сдвигами (ppm)	
	Химический сдвиг (ppm)		Химический сдвиг (ppm)			
	^1H NMR	^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR
1	–	173,20	–	170,73	–	2,47
2	–	111,00	–	110,22	–	0,78
3	–	161,61	–	159,79	–	1,81
4	–	124,20	–	123,09	–	1,11
5	7,17	134,52	7,13	134,08	0,04	0,42
6	6,63	121,40	6,66	121,44	–0,03	–0,04
7	–	144,10	–	142,57	–	1,53
8	3,06	33,45	1,58	33,26	1,48	0,19
9	2,00	36,90	2,19	34,16	–0,19	2,74
10	1,90	34,66	2,93	33,55	–1,03	1,11
11	4,08	73,00	3,91	70,65	0,17	2,35
12	2,84	48,80	2,82	48,31	0,02	0,49
13	–	214,40	–	214,12	–	0,28
14	2,62	55,00	2,77	53,79	–0,15	1,21
15	3,88	83,80	3,82	84,08	0,06	–0,28
16	2,20	36,97	2,23	14,87	–0,03	22,1
17	1,80	40,20	1,52, 1,81	35,56	0,01	4,64
18	–	86,20	–	84,75	–	1,45
19	3,50	70,70	3,41	69,42	0,09	1,28
20	~1,5, 2,0	21,67	1,41, 1,69	20,05	0,09, 0,31	1,62
21	1,70	30,43	1,24	29,60	0,46	0,83
22	–	72,60	–	84,75	–	–12,15
23	3,93	76,00	3,76	72,79	0,17	3,21
24	1,23	14,64	1,17	13,08	0,06	1,56
25	1,37	31,80	1,53	29,00	–0,16	2,8
26	1,01	6,99	0,796	7,42	0,214	–0,43
27	1,60	29,31	1,63	28,35	–0,03	0,96
28	0,96	8,44	0,867	5,42	0,093	3,02
29	1,06	16,41	1,00	15,95	0,06	0,46
30	2,20	18,94	1,86	17,32	0,34	1,62
31	1,01	12,55	0,85	11,72	0,16	0,83
32	1,10	14,00	0,77	12,32	0,33	1,68
33	1,19	12,44	0,87	11,41	0,32	1,03
34	2,28	16,10	2,21	15,02	0,07	1,08
OH I	6,14	–	–	–	–	–
OH III	11,84	–	11,04	–	0,80	–
OH IV	6,14	–	3,62	–	2,52	–
OH VIII	6,14	–	2,45	–	3,69	–
1'	–	–	5,02	65,22	–	–
2'	–	–	6,44	122,41	–	–
3'	–	–	6,74	134,53	–	–
4'	–	–	7,12	134,99	–	–
5'	–	–	7,43	125,77	–	–
6'	–	–	7,32	127,58	–	–
7'	–	–	7,25	127,2	–	–
8'	–	–	7,32	127,58	–	–
9'	–	–	7,43	125,77	–	–

Таблица 2 – Химические сдвиги ^1H NMR и ^{13}C NMR сигналов (ppm) комплекса LasCin с катионом Na^+ [17]

Атом №	LasCinNa ⁺		LasCin		Различие между химическими сдвигами (ppm)	
	Химические сдвиги (ppm)		Химические сдвиги (ppm)		^1H NMR	^{13}C NMR
	^1H NMR	^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR		
1	–	172,3	–	170,7	–	1,6
2	–	112,9	–	110,2	–	2,7
3	–	160,9	–	159,8	–	1,1
4	–	124,9	–	123,1	–	1,8
5	7,25	135,9	7,13	134,1	0,12	1,8
6	6,73	122,7	6,66	121,4	0,07	1,3
7	–	144,2	–	142,6	–	1,6
8	1,58	35,1	1,58	33,3	0,00	1,8
9	2,08	37,4	2,19	34,2	–0,11	3,2
10	2,98	35,2	2,93	33,6	0,05	1,6
11	3,90	72,2	3,91	70,7	–0,01	1,5
12	2,79	49,5	2,82	48,3	–0,03	1,2
13	–	218,7	–	214,1	–	4,6
14	2,88	55,2	2,77	53,8	0,11	1,4
15	3,88	84,5	3,82	84,1	0,06	0,4
16	2,23	15,4	2,23	14,9	0,00	0,5
17	1,54, 1,85	38,4	1,52, 1,81	35,6	0,01	2,8
18	–	87,6	–	84,8	–	2,8
19	3,59	70,2	3,41	69,4	0,18	0,8
20	1,43, 1,63	30,0	1,41, 1,69	20,1	0,09, 0,31	10,0
21	1,31	34,8	1,24	29,6	0,07	5,2
22	–	77,0	–	84,8	–	–7,8
23	3,69	75,3	3,76	72,8	–0,07	2,5
24	1,15	14,2	1,17	13,1	–0,02	1,1
25	1,52	31,8	1,53	29,0	–0,01	2,8
26	0,80	9,4	0,80	7,4	0,00	2,0
27	1,62	30,3	1,63	28,4	–0,01	2,0
28	0,85	6,5	0,87	5,4	–0,02	1,1
29	1,00	17,0	1,00	16,0	0,00	1,1
30	1,95	20,7	1,86	17,3	0,09	3,4
31	0,84	12,7	0,85	11,7	–0,01	0,9
32	0,77	13,1	0,77	12,3	0,00	0,8
33	0,86	12,3	0,87	11,4	–0,01	0,9
34	2,11	15,9	2,21	15,0	–0,10	0,9
ОН III	11,05	–	11,04	–	0,01	–
ОН IV	3,61	–	3,62	–	–0,01	–
ОН VIII	2,70	–	2,45	–	0,25	–
1'	5,06	67,3	5,02	65,2	0,04	2,0
2'	6,51	123,7	6,44	122,4	0,07	1,3
3'	6,82	136,0	6,74	134,5	0,08	1,4
4'	7,23	137,1	7,12	135,0	0,11	2,1
5'	7,48	127,6	7,43	125,8	0,05	1,9
6'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,1
7'	7,30	129,2	7,25	127,2	0,05	2,0
8'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,1
9'	7,48	127,6	7,43	125,8	0,05	1,9

Таблица 3 – Химические сдвиги ^1H NMR и ^{13}C NMR сигналов (ppm) комплекса LasCin с катионом K^+ [17]

Атом №	LasCin K^+		LasCin		Различие между химическими сдвигами (ppm)	
	Химические сдвиги (ppm)		Химические сдвиги (ppm)		^1H NMR	^{13}C NMR
	^1H NMR	^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR		
1	–	172,4	–	170,7	–	1,6
2	–	112,8	–	110,2	–	2,6
3	–	161,0	–	159,8	–	1,2
4	–	124,9	–	123,1	–	1,8
5	7,22	135,9	7,13	134,1	0,09	1,8
6	6,72	122,7	6,66	121,4	0,06	1,2
7	–	144,3	–	142,6	–	1,7
8	1,56	35,2	1,58	33,3	–0,02	1,9
9	2,08	37,6	2,19	34,2	–0,11	3,4
10	2,89	35,5	2,93	33,6	–0,04	1,9
11	3,87	71,9	3,91	70,7	–0,04	1,3
12	2,86	49,1	2,82	48,3	0,04	0,7
13	–	217,5	–	214,1	–	3,3
14	2,70	55,2	2,77	53,8	–0,07	1,4
15	3,76	85,0	3,82	84,1	–0,06	0,9
16	2,17	15,5	2,23	14,9	–0,06	0,6
17	1,51, 1,81	38,8	1,52, 1,81	35,6	0,01	3,2
18	–	87,4	–	84,8	–	2,6
19	3,22	71,4	3,41	69,4	–0,19	1,9
20	1,43, 1,65	30,3	1,41, 1,69	20,1	0,09, 0,31	10,2
21	1,28	34,9	1,24	29,6	0,04	5,3
22	–	77,5	–	84,8	–	–7,2
23	3,71	74,9	3,76	72,8	–0,05	2,1
24	1,14	14,4	1,17	13,1	–0,03	1,4
25	1,53	32,0	1,53	29,0	0,00	3,0
26	0,80	9,3	0,80	7,4	0,00	1,9
27	1,63	30,4	1,63	28,4	0,00	2,1
28	0,85	6,7	0,87	5,4	–0,02	1,2
29	1,00	16,9	1,00	16,0	0,00	1,0
30	1,95	20,7	1,86	17,3	0,09	3,3
31	0,84	12,7	0,85	11,7	–0,01	1,0
32	0,78	13,4	0,77	12,3	0,01	1,1
33	0,84	12,3	0,87	11,4	–0,03	0,9
34	2,11	15,9	2,21	15,0	–0,10	0,9
OH III	11,09	–	11,04	–	0,05	–
OH IV	3,50	–	3,62	–	–0,12	–
OH VIII	2,19	–	2,45	–	–0,26	–
1'	5,03	67,3	5,02	65,2	0,01	2,1
2'	6,49	123,7	6,44	122,4	0,05	1,2
3'	6,80	136,0	6,74	134,5	0,06	1,5
4'	7,21	137,1	7,12	135,0	0,09	2,1
5'	7,45	127,6	7,43	125,8	0,02	1,9
6'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,0
7'	7,29	129,2	7,25	127,2	0,04	2,0
8'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,0
9'	7,45	127,6	7,43	125,8	0,02	1,9

Таблица 4 – Химические сдвиги ^1H NMR и ^{13}C NMR сигналов (ppm) комплекса LasCin с катионом Li^+ [17]

Атом №	LasCinLi ⁺		LasCin		Различие между химическими сдвигами (ppm)	
	Химические сдвиги (ppm)		Химические сдвиги (ppm)		^1H NMR	^{13}C NMR
	^1H NMR	^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR		
1	–	172,3	–	170,7	–	1,6
2	–	112,9	–	110,2	–	2,7
3	–	160,9	–	159,8	–	1,1
4	–	124,9	–	123,1	–	1,8
5	7,23	135,9	7,13	134,1	0,10	1,8
6	6,70	122,7	6,66	121,4	0,04	1,3
7	–	144,2	–	142,6	–	1,6
8	1,59	34,7	1,58	33,3	0,01	1,5
9	2,17	37,3	2,19	34,2	–0,02	3,1
10	3,01	35,5	2,93	33,6	0,08	1,9
11	3,82	73,6	3,91	70,7	–0,09	2,9
12	2,92	50,3	2,82	48,3	0,10	2,0
13	–	223,3	–	214,1	–	9,2
14	2,82	55,1	2,77	53,8	0,05	1,3
15	3,69	85,1	3,82	84,1	–0,13	1,0
16	3,07	13,8	2,23	14,9	0,84	–1,1
17	1,54, 1,85	37,7	1,52, 1,81	35,6	0,01	2,1
18	–	88,3	–	84,8	–	3,6
19	3,64	69,8	3,41	69,4	0,23	0,3
20	1,40, 1,68	21,2	1,41, 1,69	20,1	0,09, 0,31	1,1
21	1,38	31,3	1,24	29,6	0,14	1,7
22	–	77,5	–	84,8	–	–7,3
23	3,67	76,1	3,76	72,8	–0,09	3,3
24	1,18	13,5	1,17	13,1	0,01	0,4
25	1,54	30,5	1,53	29,0	0,01	1,5
26	0,81	9,5	0,80	7,4	0,01	2,1
27	1,64	28,7	1,63	28,4	0,01	0,3
28	0,87	6,5	0,87	5,4	0,00	1,1
29	0,95	15,9	1,00	16,0	–0,05	0,0
30	1,94	18,1	1,86	17,3	0,08	0,7
31	0,84	13,2	0,85	11,7	–0,01	1,5
32	0,77	13,2	0,77	12,3	0,00	0,9
33	0,88	12,3	0,87	11,4	0,01	0,9
34	2,08	14,8	2,21	15,0	–0,13	–0,2
ОН III	11,04	–	11,04	–	0,00	–
ОН IV	3,63	–	3,62	–	0,01	–
ОН VIII	2,32	–	2,45	–	–0,13	–
1'	5,04	67,2	5,02	65,2	0,02	2,0
2'	6,49	123,7	6,44	122,4	0,05	1,3
3'	6,81	136,0	6,74	134,5	0,07	1,4
4'	7,22	137,1	7,12	135,0	0,10	2,1
5'	7,47	127,6	7,43	125,8	0,04	1,9
6'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,1
7'	7,29	129,2	7,25	127,2	0,04	2,0
8'	7,35	129,6	7,32	127,6	0,03	2,1
9'	7,47	127,6	7,43	125,8	0,04	1,9

Два других сигнала ОН-протонов обнаружены в диапазоне 3.40-2.40 ppm. Эти позиции сигналов протонов показывают, что они участвуют в относительно слабых внутримолекулярных водородных связях. В таблице 3 данные ^1H и ^{13}C ЯМР для 1: 1 комплексов LasCin с катионами Li^+ , Na^+ и K^+ сравнены с теми LasCin, когда все в растворе ацетонитрила. Взаимодействие атомов кислорода в молекуле LasCin с катионом Li^+ четко указывает сдвиг C_{13} углерода кетонной группы из 214.77 ppm (незакомплексованный LasCin) к 222.87 ppm (LasCin Li^+ -комплекс).

То же самое справедливо и по отношению к химическим сдвигам сигналов всех атомов углерода соседних к атому кислорода, координирующих катион Li^+ в 1: 1 комплексе. Этот вывод согласуется с полуэмпирическими расчетами PM5. Все выше- рассмотренные изменения значительно ниже в ^{13}C ЯМР спектрах комплексов LasCin Na^+ и LasCin K^+ и показывают, что взаимодействие LasCin с катионами Na^+ или K^+ слабее, чем с Li^+ .

Авторы благодарят Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку в рамках Грантового финансирования № 68-10 от 12.02.2015 в 2015-2017 годы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Moore C., Pressman B.C. Mechanism of action of valinomycin on mitochondria // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1964. – № 15. – P. 562-566.
- [2] Pressman B.C., Harris E.J., Jagger W.S., Johnson J.H. Antibiotic-mediated transport of alkali ions across lipid barriers // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1967. – № 58. – P. 1949-1956.
- [3] Schroeder G., Gierczyk B. Syntetyczne receptory jonowe – jonofory, Syntetyczne receptory jonowe. – BETAGRAF” P.U.H.: Poznań, 2005.
- [4] Burgermeister W., Winkler-Oswatitsch R. Complex formation of monovalent cations with biofunctional ligands // Topics in Current Chemistry. – 1977. – № 69. – P. 91-196.
- [5] Hilgenfeld R., Saenger W. Structural chemistry of natural and synthetic inoophores and their complexes with cations // Host Guest Complex Chemistry II, Topics in Current Chemistry. – 1982. – № 101. – P. 1-82.
- [6] Pedersen C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – № 89. – P. 7017-7036.
- [7] Roux B., Karplus M. Ion transport in a model gramicidin channel. Structure and thermodynamics // Biophys. J. – 1991. – № 59. – P. 961-981.
- [8] Westley J.W., Evans R.H., Williams J.T., Stempel A. Structure of antibiotic X-537A // J. Chem. Soc. Chem. Comm. – 1970. – № 2. – P. 71-72.
- [9] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F. // Mol J. Struct. – 2004. – № 694. – 155 p.
- [10] Pankiewicz R., Schroeder G., Gierczyk B., Brzezinski B., Bartl F. // Biopolymers: Biospectroscopy, 2002. – № 65. – 95 p.
- [11] Pankiewicz R., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F. // Mol J. Struct. – 2004. – № 688. – 171 p.
- [12] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B. // Mol J. Struct. – 2004. – № 694. – 55 p.
- [13] Pankiewicz R., Schroeder G., Brzezinski B., Bartl F. // Mol J. Struct. – 2005. – № 749. – 128 p.
- [14] Pankiewicz R., Schroeder G. Application of molecular receptors” Charter 6, „Amphotericin B as a member of natural antibiotics family // Schidnyjwydawnuczyj dim Donetsk, 2009. – P. 89-101.
- [15] Желдакова Р.А. Механизмы биосинтеза антибиотиков и их действие на клетки микроорганизмов. – Мн.: БГУ, 2004. – 111 с.
- [16] Kabyzbekova B., Tukibayeva A., Musiał N., Łęska B., Nowak I., Pankiewicz R. Synthesis of new lasalocid cinnamylester. Ж. // Industrial Technologies and Engineering «ICITE-2015». – Шымкент, 2015. – С. 57-59.
- [17] Отчет о НИР № 68-10 от 12.02.2015 по теме «Технология получения биологических и химических активных функциональных ионофоров». – Шымкент, 2015. – 48 с.

REFERENCES

- [1] Moore C., Pressman B.C., Biochem. Biophys. Res. Commun. **1964**, 15, 562-566 (in Eng.).
- [2] Pressman B.C., Harris E. J., Jagger W. S., Johnson J. H., Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **1967**, 58, 1949-1956 (in Eng.).
- [3] Schroeder G., Gierczyk B. BETAGRAF” P.U.H., Poznań, 2005 (in Eng.).
- [4] Burgermeister W., Winkler-Oswatitsch R., Topics in Current Chemistry, 1977, 69, 91-196 (in Eng.).
- [5] Hilgenfeld R., Saenger W., Host Guest Complex Chemistry II, Topics in Current Chemistry, **1982**, 101, 81-82 (in Eng.).

- [6] Pedersen C. J., J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89, 7017-7036 (in Eng.).
- [7] Roux B., Karplus M., Biophys. J., **1991**, 59, 961–981 (in Eng.).
- [8] Westley J. W., Evans R. H., Williams J. T., Stempel A., J. Chem. Soc. Chem. Comm., **1970**, 2, 71-72 (in Eng.).
- [9] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F., Mol J. Struct., **2004**, 694, 155 (in Eng.).
- [10] Pankiewicz R., Schroeder G., Gierczyk B., Brzezinski B., Bartl F. Biopolymers: Biospectroscopy, **2002**, 65, 95 (in Eng.).
- [11] Pankiewicz R., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F., Mol J. Struct., **2004**, 688, 171 (in Eng.).
- [12] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Mol J. Struct., **2004**, 694, 55 (in Eng.).
- [13] Pankiewicz R., Schroeder G., Brzezinski B., Bartl F., Mol J. Struct., **2005**, 749, 128 (in Eng.).
- [14] Pankiewicz R., Schroeder G. “Application of molecular receptors” Charter 6, „Amphotericin B as a member of natural antibiotics family”; Schidnyjwydawnyczyj dim Donetsk, **2009**, 89-101 (in Eng.).
- [15] Zheldakova R.A. Mechanisms biosynthesiza antibiotikov i ikh deistvie na kletki mikroorganizmov. –Minsk, BGU, 2004, 111 (in Eng.).
- [16] Kabyzbekova B., Tukibayeva A., Musial N., Łęska B., Nowak I., Pankiewicz R. Industrial Technologies and Engineering «ICITE-2015», **2015**, 57-59 (in Eng.).
- [17] Otchet o NIR № 68-10 ot 12.02.2015 po theme “Tekhnologiya poluchenia biologicheskikh i himicheskikh aktivnykh funkcionalnykh ionoforov”, Shymkent, **2015**, 48 p. (in Russ.).

ЦИННАМИЛ СПИРТІНІҢ ЛАЗАЛОЦИДТІ ЭФИРИНІҢ ЖӘНЕ ОНЫҢ МЕТАЛЛІ КАТИОНДАРЫМЕН КОМПЛЕКСТЕРІН ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

А. С. Тукибаева¹, Б. Н. Кабылбекова¹,
Н. Мусиал², Р. Панкевич², Б. Леска², А. Башов³, А. М. Медеуова⁴

¹М. Ауезоватындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

²Познаньдағы Адама Мицкевич университеті, Польша,

³Д. В.Сокольский атындағы ЖКЭИ, Алматы, Қазақстан,

⁴Академиялық инновациялық университет, Шымкент, Қазақстан

Түйін сөздер: лазалоцид қышқылының туындылары, ионофор, биологиялық белсенділік, бірвалентті металдардың катиондары, ЯМР-спектроскопия.

Аннотация. Мақалада циннамил спиртінің лазалоцидті эфирінің және оның металл катиондарымен комплексірін ЯМР-спектроскопиялық өлшеулер көмегімен зерттеу нәтижелері келтірілген. ¹H ЯМР LasCin спектрлері әртүрлі ОН-топтарының болуымен байланысты жекелеген сигналдарды көрсетті. Сигналдардың бұл позициялары, оларды салыстырмалы түрде әлсіз молекулалық сутекті байланыстарға қатыстындығын көрсетті.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 107 – 114

**OXYGENATION TOLUENE LIQUID PHASE OF METAL-COMPLEX
CATALYSTS OF SILVER (I) IMMOBILIZED IN POLYMER FILM****Zh. Kh. Tashmukhambetova*¹, M. A. Alikhanova¹, R. M. Iskakov²**¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,²Kazakh-British technical university, Almaty, Kazakhstan.

*E-mail: zheneta@mail.ru

Key words: oxidation, catalyst, toluene, silver, polyimide.

Abstract. Metal complexes, immobilized onto polymer carries were active, selective, stability and easily separated from the reaction products. The results of numerous investigations show that such catalysts were distinguished by the possibility to carry out liquid-phase oxidation of alkyl aromatic hydrocarbons at low temperatures and atmospheric pressure. Besides, the mechanism of catalytic influence was determined by the electron structure and space of the carrier. Catalysts based on complexes of metals with alternating valence are considered to be the most effective catalysts for liquid-phase oxidation of alkyl aromatic hydrocarbons. In this regard, there was the possibility to prepare homogenous catalysts on the basis of metals with alternating valence immobilized on carries. For the first time the regularities of liquid-phase oxidation of toluene with oxygen in the presence of a complex based on Ag (I) immobilized on a polyimide film were studied. The optimum parameters (the temperature, concentration the catalyst and the starting material, partial pressure) of the oxidation process were defined under soft conditions (at atmospheric pressure and at the temperature range 65-75°C). Experiment of toluene oxidation was repeated many times. The relative deviation of work is 1-2%. According to IR spectra the main product of oxygenative of toluene was toluene peroxide.

ӘОЖ 541.127+661.8

**ТОЛУОЛДЫ ПОЛИМЕРЛІ ПЛЕНКАҒА ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАНҒАН
КҮМІС (I) МЕТАЛКОМПЛЕКСТІ КАТАЛИЗАТОР ҚАТЫСЫНДА
СҰЙЫҚ ФАЗАДА ОКСИГЕНИРЛЕУ****Ж. Х. Ташмухамбетова¹, М. А. Әлиханова¹, Р. М. Искаков²**¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,²Қазақстан-Британдық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан**Түйін сөздер:** тотығу, катализатор, толуол, күміс, полиимид.

Аннотация. Полимерлі тасымалдағыштарға қондырылған металлокомплексер жұмыс барысында өте белсенді, талғампазды, тұрақты және реакция өнімдерінен жеңіл бөлінеді. Көптеген зерттеулер нәтижесінде көрсеткендей, мұндай катализаторлардың артықшылығы төмен температура мен атмосфералық қысымда алкилароматты көмірсутектерді сұйықфазалы оксигенирлеу процесін жүргізу мүмкіншілігі болып табылады. Сонымен қатар, каталитикалық әсердің механизмі негізінен тасымалдағыштың кеңістігі мен электрондық құрылымымен анықталады. Ауыспалы металдардың полимерге иммобилизацияланған комплексті негізіндегі катализаторлар алкилароматты көмірсутектердің сұйық фазалы тотығуының ең тиімді катализаторлары болып саналады. Осыған орай, тасымалдағыштың өз табиғатына байланысты иммобилизацияланған, ауыспалы металдар негізінде гомогенді катализаторлар жасау мүмкіндігі бар. Алғаш рет полимерлі матрицаға (полиимидті пленка) бекітілген Ag(I) комплексі қатысында толуолды оттектен сұйық фазада тотықтырудың

зандылықтары зерттеліп, «жұмсақ» жағдайда жүргізілген (атмосфералық қысымда, 65-75°C температурада) тотығу процесінің қолайлы параметрлері анықталды (температура, катализатордың, бастапқы заттың концентрациясы, оттег (O_2) газының парциалды қысымы). Катализатордың белсенділігі анықтау мақсатында осы зерттеулер бір катализаторда бірнеше рет қайталанды. Жұмыстың салыстырмалы қателігі 1-2% құрайды. Жүргізілген тәжірибе ИҚ-спектрі анализдерінің мәліметтері бойынша толуолды оксигенирлеу реакциясының негізгі өнімі толуол асқын тотығы екені анықталды.

Кіріспе. Қазіргі кезде өндірістік синтезде негізгі өнімдер көлемінің төрттен бір бөлігін каталикалық тотықтыру процесі арқылы синтездейді. Катализде оттег құрамды қосылыстарды синтездеуде экологиялық таза тотықтырғыш – молекулалық оттекті қолдану ерекше орын алады [1]. Алкилароматты көмірсутектерді сұйық фазада тотықтыру ауыспалы валентті металл катализаторы қатысында қышқылдарды алу үшін жүргізіледі [2]. Көмірсутектерді оксигенирлеу процесі химиялық технологияда маңызды орын алады. Сұйық фазада тотықтыру арқылы алынған оттег құрамды өнімдер маңызды химиялық реагенттер өндірісінде шикізат ретінде қолданылады [3, 4].

Сұйық фазада тотықтыру процесінде бейорганикалық құрылымды металл-оксидті және оксигенирлеу реакцияларына термодинамикалық тұрақты бір орталықты катализатор басымдылық көрсетеді. Мұндай катализаторларды дайындау арнайы әдістер мен жолдарды қажет етеді. Ауыспалы металдардың иондарын молекулалық елеуіштің қаңқасына немесе кеуектеріне енгізу арқылы катализаторларды алады.

Тотықтыру катализаторлары химиялық қосылыстарды молекулалық оттегпен парциалды және терең тотықтыруда қолданылады [5]. Терең тотықтырудың катализаторлары – платина тобының металдары Pt, Pd, Rh, көбінесе Cu және Co, сонымен қатар VI-VIII топтары металдарының жай және күрделі оксидтері. Металды катализаторлар әртүрлі температурада жоғары активтілігімен ерекшеленеді [6].

Ауыспалы валентті металдар қосылыстары тотығу реакцияларының тиімді катализаторлары болып табылады. Осындай қосылыстар қатарында полимер-металдық комплекстерін қарастыруға болады (ПМК) [7].

Полимер-металдық комплекстері – сұйық фазада радикалды-тізбекті механизм бойынша жүретін тотығу реакцияларының катализаторлары. Оксигенирлеу реакцияларының басым бөлігі координацияланған металл иондарының валентті өзгеруінің сатылары болып келеді. Тотығу дәрежесі әртүрлі металл иондарынан тұратын координацияланған комплекстер құрылысы және құрамы бойынша ерекшеленеді. Осы қасиеттері арқылы жоғары активті бос радикалдарды түзу қабілеті ауыспалы валентті металдар комплексінің құрылысын және катализдік қасиетін өзгертуге мүмкіндік береді [8]. Ауыспалы металдардың оксидтері және Ag, Pt, Pd нанобөлшектері негізіндегі комплекстердің түзілуі тиімді жаңа катализаторлар синтезіне келешегі мол әдіс болып табылады [9].

Зерттеу әдістері

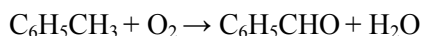
Көмірсутектерді оттегпен гомогенді катализаторлар қатысында тотықтыру потенциометрлік және оттег бар газометрлік бюреткамен жабдықталған изотермиялық қондырғыда жүргізіледі.

Кинетикалық режим реакторды интенсивті шайқалуымен (300-500 шайқау/мин) қамтамасыз етілді. Реакция жылдамдығы бюреткадағы оттег көлемінің жұтылуы бойынша қадағаланды.

Тәжірибе келесідей жүргізілді: алкилароматты көмірсутектерді және алкандарды оттегпен тотықтыру реакциясын жүргізу үшін потенциометрлік қондырғымен жабдықталған, шыны градиентсіз көлемі 150 см³ термостатты "утка" типті реакторға сұйық фазада әрекеттесуі тек тепендік процесстермен шектелетін заттардың ерітінділерін енгізеді. Содан кейін реакторға қажетті атмосферада (оттег, ауа немесе олардың белгілі құрамды қоспасы) жіберіледі. Реакторда газ фазасының көлемінің тәжірибеден ауытқу шегі тұра қалғанға дейін араластырып, шыны кран арқылы жүйенің басқа компоненттерін енгізеді. Бұл уақыт реакцияның басталуы болып саналады. Сұйықтың жалпы көлемі тәжірибелерде 10 мл, газ көлемі – 180 мл құрайды. Температура $\pm 0,5^\circ\text{C}$ дәлдікпен U-10 термостат көмегімен реттеледі. Потенциал ерітіндіге түсірілген платина сымды жартылайэлемент электроды арқылы рН-340 потенциометрмен өлшеніп, сутектік шкалаға келтіріледі. Оттектің жұтылу жылдамдығы 0,01 мл/мин төмендегенде реакция тоқтатылады.

Зерттеу нәтижелері

Жұмыста толуолды оксигенирлеу реакциясында полимерлі пленка және алынып, зерттелді. Алғаш рет толуолды $\text{MX}_n - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{ПП}$ (мұндағы, $\text{M} - \text{Ag}^+$; $\text{X} - \text{NO}_3^-$; $n - 1$; ПП – полимерлі пленка) жүйесінде Ag(I) тұздары нанокатализаторларда оксигенирлеу реакциясы зерттелді. Тәжірибе 338 - 358 К температура аралығында және атмосфералық қысымда жүргізілді. Реакция катализатор, тасымалдағыш, бастапқы реагент концентрацияларының шамасын әртүрлі қатынаста өзгерту арқылы зерттелді. Полимерлі пленкаға (ПП) иммобилизацияланған Ag(I) комплекстері қатысында толуолдың сұйық фазада оттегімен тотығуы мына реакция бойынша жүреді:



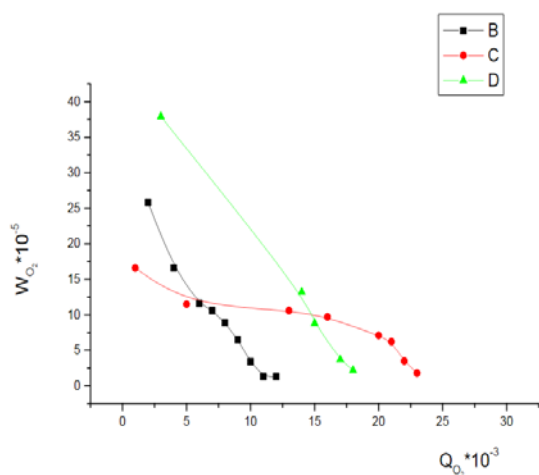
Алдыңғы зерттелген жұмыстардағы [10-20] мәліметтер бойынша ИҚ спектралды анализ нәтижелеріне сәйкес, реакция барысында полимерлі матрица (полиимидті пленка) реакциялық ерітіндіде ерімейді және айтарлықтай өзгеріске ұшырамайды. Алдында жүргізілген тәжірибе катализаторының спектрлі (ИК-спектрлер) және хроматографиялық анализдердің мәліметтері бойынша толуолды оксигенирлеу реакциясының негізгі өнімі бензальдегид болып табылатыны анықталған. Толуолды оксигенирлеу реакциясының кинетикасы мен механизмін анықтау мақсатымен $\text{O}_2 - \text{RH} - \text{Ag(I)} - \text{П(ПП)} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{T}$ жүйесін құрайтын барлық компоненттердің процеске әсері зерттелді.

Зерттеу нәтижелерін талқылау

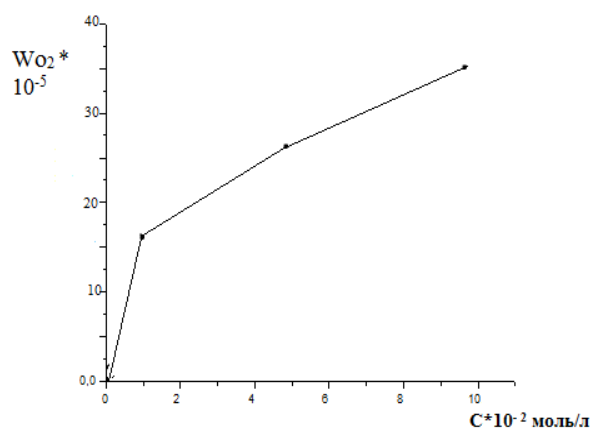
1-ші суретте $W_{\text{O}_2} - Q_{\text{O}_2}$ координаттарында Ag(I) комплексінің концентрациясы $0,01 \cdot 10^{-2}$ моль/л-ден $0,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л-ге дейін өзгертілді, ал бұл кезде жүйенің қалған компоненттерінің концентрациялары тұрақты болды.

Суретте көрсетілгендей оксигенирлеу процесінің жылдамдығы $36 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с болатын $\text{Ag(I)} = 0,1 \text{ M}$ концентрациясы оптималды болып табылады. Толуол концентрациясын 0,4-тен 1,3 моль/л дейін жоғарылатқанда $T = 348 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$, $C_{\text{Ag(I)}} = 0,01 \cdot 10^{-2}$ моль/л кезінде реакция жылдамдығы артады. Тәжірибе нәтижелері бойынша процесс жылдамдығы $25,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с тең болғанда толуолдың оптималды концентрация $C_{\text{толуол}} = 0,9$ моль/л тең (2-сурет).

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3) - \text{O}_2 - \text{Ag(I)} - \text{ПП} - \text{CH}_3\text{CN}$ жүйесінде толуолды тотықтыру процесінің жылдамдығына оттектің парциалды қысымының әсері зерттелді. Оттегінің парциал қысымының өсуімен оксигенирлеу реакциясының жылдамдығы да өседі (3-сурет).



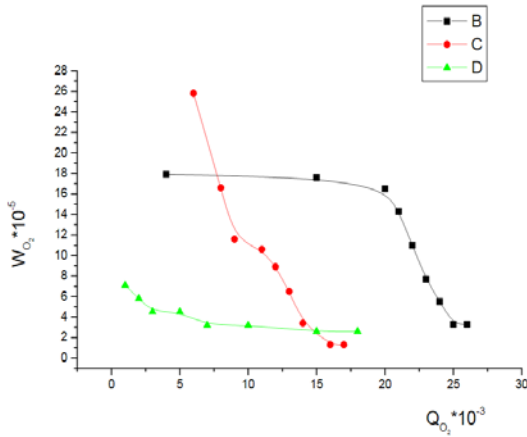
а) $W_{\text{O}_2} - Q_{\text{O}_2}$ тәуелділік қисығы



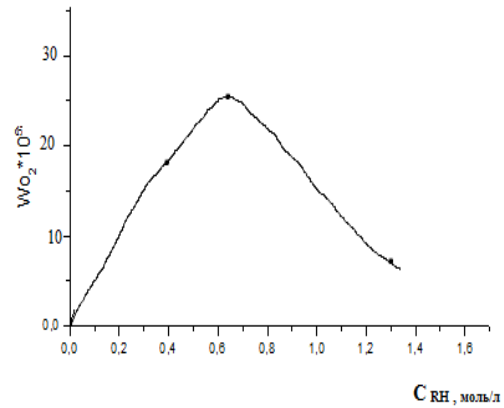
б) W_{O_2} -ның концентрацияға (C) тәуелділік қисығы

$\text{C}_{\text{Ag(I)}}: \text{C} - 0,05\text{M}; \text{B} - 0,01\text{M}; \text{D} - 0,1\text{M}; C_{\text{RH}} = 1 \text{ моль/л}, S_{\text{ПП}} = 7,84 \text{ см}^2, P_{\text{O}_2} = 94 \text{ кПа}, T = 75^\circ\text{C};$
 W_{O_2} – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л с); Q_{O_2} – жұтылған оттегі мөлшері, моль/л

1-сурет – Толуолды оксигенирлеу реакциясына Ag(I) комплексі концентрациясының ППП қатысында әсері



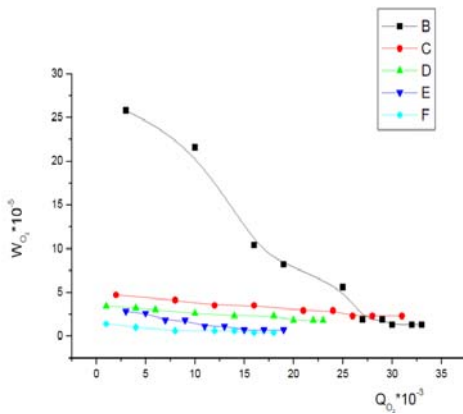
а) W_{O_2} - Q_{O_2} тәуелділік қисығы



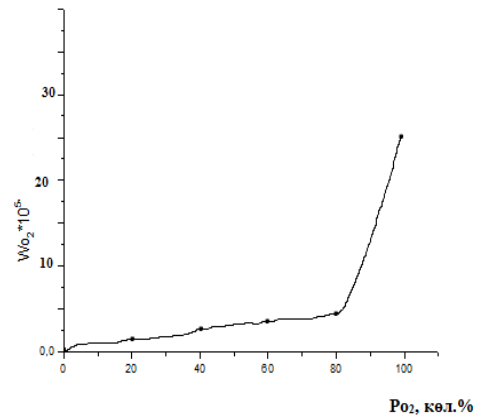
б) W_{O_2} -ның C_{RH} -на тәуелділік қисығы

C_{RH} , моль/л: В – 0,4; С – 0,9; D – 1,3; С (Ag(I)) = 0,01M, $S_{ПНП} = 7,84 \text{ см}^2$, $P_{O_2} = 94 \text{ кПа}$, $T = 75^\circ\text{C}$;
 W_{O_2} – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л с); Q_{O_2} – жұтылған оттег мөлшері, моль/л

2-сурет – Ag(I)/ПНП/ CH_3CN жүйедегі толуол концентрациясының әсері



а) W_{O_2} - Q_{O_2} тәуелділік қисығы



б) W_{O_2} -ның P_{O_2} , көл.%-на тәуелділік қисығы

P_{O_2} , көл. %: В – $O_2 : N_2 = 100:0$; С – $O_2 : N_2 = 80:20$; D – $O_2 : N_2 = 60:40$; E – $O_2 : N_2 = 50:50$;
 F – $O_2 : N_2 = 40:60$; С (Ag(I)) = 0,01M $S_{ПНП} = 7,84 \text{ см}^2$, $P_{O_2} = 94 \text{ кПа}$, $C_{RH} = 1 \text{ моль/л}$, $T = 75^\circ\text{C}$;
 W_{O_2} – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л с); Q_{O_2} – жұтылған оттег мөлшері, моль/л

3-сурет – Толуолды оксигенирлеу реакциясына оттектің парциалды қысымының әсері

Парциалды қысым мен температураға тәуелді оттектің органикалық еріткіштердегі ерігіштігіне зерттеу жүргізілді. Жұмыс нәтижелері газ қоспасына кіретін инертті газдарға қарағанда оттег органикалық еріткіштерде жақсы еритінін дәлелдеді.

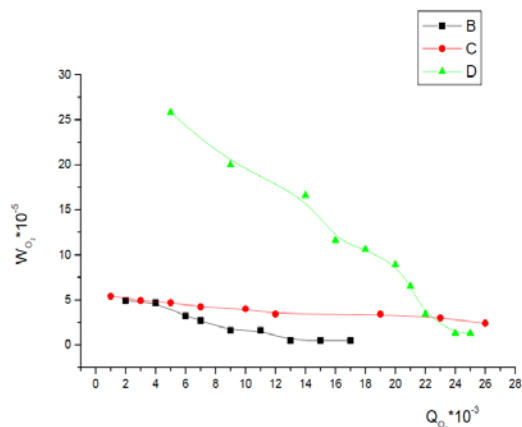
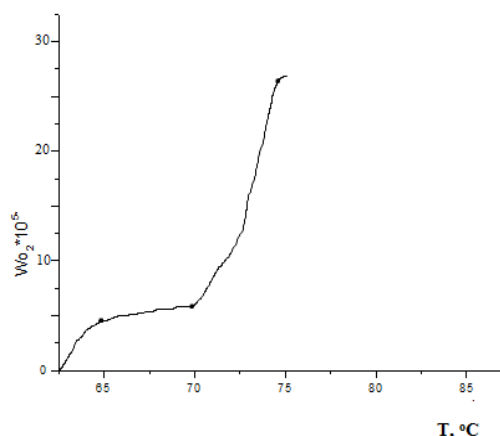
$C_6H_5(CH_3) - O_2 - Ag(I) - ПНП - CH_3CN$ катализдік жүйені құрайтын компоненттердің оптималды концентрациясы кезіндегі ($C_{Ag(I)} = 0,01 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{RH} = 0,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $P_{O_2} = 94 \text{ кПа}$) толуолдың тотығуына температураның әсері зерттелді (4-сурет).

Алынған тәжірибелік нәтижеде көрсетілгендей, зерттелген 338-348 К температуралық аралықта реакция жылдамдығы бірнеше есе артты. Реакция жылдамдығының тәуелділігі Аррениус теңдеуімен сипатталады:

$$W = W_0 \exp(-E^\# / RT) \quad (1)$$

Теңдеу (1) процестің активтену энергиясын есептеуге мүмкіндік берді: $E^\# = 120,7 \text{ кДж/моль}$.

Көрсетілгендей температура жоғарылаған сайын процестің де жылдамдығы артады. 80 °C температурада реакция мүлдем жүрмейді.

а) W_{O_2} - Q_{O_2} тәуелділік қисығыб) W_{O_2} -ның $T, ^\circ C$ – на тәуелділік қисығы

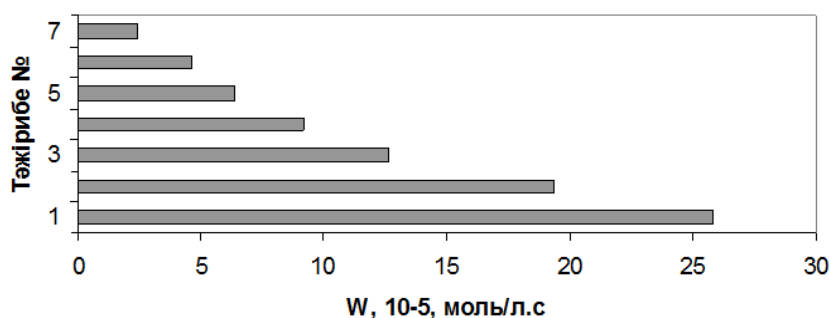
$T, ^\circ C$: В – 65; С – 70; D – 75; $C(Ag(I)) = 0.01M$; $S_{ППП} = 7.84 \text{ см}^2$, $P_{O_2} = 94 \text{ кПа}$, $C_{RH} = 1 \text{ моль/л}$;
 W_{O_2} – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л·с); Q_{O_2} – жұтылған оттегі мөлшері, моль/л

4-сурет – Толуолды оксигенирлеу реакциясына температураның әсері

Алғашында процесс жылдамдығының интенсивті жоғарылауы байқалады да, соңынан алшақтық азаяды. Жүйенің мұндай өзгеруі толуол молекулаларының катализатордың белсенді орталықтарына баратын жолды жауып, жалпы тотығу процесін баяулататын жоғары температураның әсерінен полимерлі матрицаның тігілуінің нәтижесінде болуы мүмкін. Сондықтан, зерттеліп отырған катализдік жүйелерде процесті жүргізуге ең қолайлы температура $75^\circ C$ екендігі анықталды.

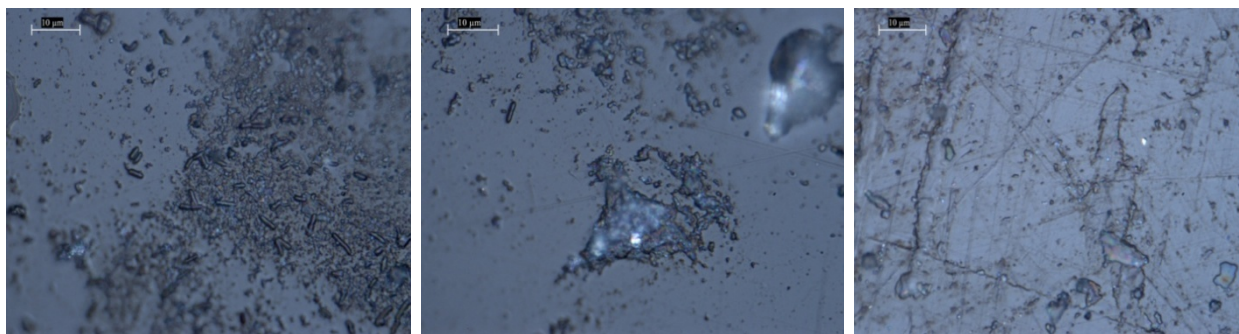
Ag^+ /ППП катализаторының тұрақтылығын зерттеу нәтижелері $C(Ag^+/ППП) = 0.01M$ 5-ші суретте көрсетілген.

Наноөлшемді $0,01 M$ концентрациялы $Ag(I)$ комплексін полиимидті пленкаға иммобилизацияланған катализаторды қолдана отырып, сұйық фазада толуолдың тотығуын бірнеше рет оңтайлы жағдайда зерттеулер жүргізілді. Зерттеу нәтижесі бойынша катализатормен жеті рет жұмыс істеген жағдайда активтілігі төмендемейтіні анықталды.

5-сурет – Ag^+ /ППП катализаторын бірнеше рет қолданғандағы нәтижелері

Полиимидті пленка бетіндегі күміс ионының активті күйін бақылау үшін Leica DM 6000 M сандық оптикалық микроскоп қолданылды (6-сурет).

Суретте көрсетілгендей полиимидті пленка бетіндегі күміс бірнеше тәжірибелерде қолданылғаннан кейін де бар екені байқалды. Суреттер екі масштабта түсірілген (10 және 100 есе үлкейту кезінде). Наномөлшерлі металл бөлшектерінің қосылуын ашық жарық болып тұрған дақтардан байқауға болады. Пленканы бірнеше рет қолданғанда да активті металды көруге болады (в). Толуолды тотықтыру реакциясына полимерге отырғызылған катализаторды 11 рет қолданғанда оның активтілігі біртіндеп төмендейтіні тәжірибеде дәлелденді.



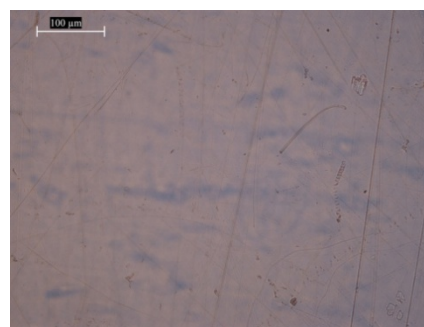
а) x10

б) x10

в) x10



а) x100



б) x100

б-сурет – Толуолды оксигенирлеу реакциясына температураның әсері

Қорытынды. Сонымен, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде алғаш рет полимерлі матрицаға (ПИП) бекітілген Ag(I) комплексі қатысында толуолды оттегімен сұйық фазада тотықтырудың кинетикалық заңдылықтары зерттеліп, сандық түрде бейнеленді. Оксигенирлеу процесінің кинетикалық және термодинамикалық қасиеттері, активтену энергиясы есептелінді.

Зерттеулердің қаржыландыру көзі. ҚР БЖҒМ-нің грантымен оқитын студенттердың ғылыми-зерттеу жұмыстары.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Томский И.С. Парциальное каталитическое окисление толуола на оксидах переходных металлов: Научная диссертация и автореферат. – Томск, 2008. – 8-9 с.
- [2] Адельсон С.В. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1985. – № 2. – 23-25 с.
- [3] Садирова Г.А., Наймушина И.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Чанышева И.С., Каирбеков Ж.К. Научные разработки каталитических систем на основе полимер иммобилизованных комплексов платины (IV) для процесса окисления толуола кислородом // Чешская Республика. – Прага, 2012. – 4 с.
- [4] Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. – Минск: Наука и техника, 1975. – 336 с.
- [5] Сеттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1984. – С. 226-227.
- [6] Миначев Х.М., Харламов В.В. Окислительно – восстановительный катализ на цеолитах. – М.: Наука, 1990. – С. 104-105.
- [7] Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Каирбеков Ж.К., Хасенова А.Б., Чанышева И.С. Катализаторы для процесса оксигенирования углеводородов // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2010. – № 2. – С. 115-119.
- [8] Соколова В.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Курбатов А.П., Курманғажы Г. Катализаторы процесса окисления углеводородов кислородом в жидкой фазе // XIX Менделеевский съезд химия и технология материалов. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 185.
- [9] Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на иных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 191.
- [10] Соколова В.В., Садирова Г.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Чанышева И.С., Каирбеков Ж.К. Исследование кинетики окисления аренов кислородом в присутствии иммобилизованных на полимерную матрицу комплексов платины (IV) // Вестник КазНУ. Сер. химическая. – С. 68.

- [11] Шлыгина И.А., Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А. Исследование активации С-Н связи в алканах на иммобилизованных металлкомплексных катализаторах кинетическим и квантовохимическим методами // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2011. – № 2. – С. 12-15.
- [12] Чопобаева Н.Н., Ергожин Ж.Х., Ташмухамбетова Ж.Х., Таиров Б.Т. Новые поверхностно модифицированные природные полиэлектролиты и их применение в межфазном катализе // Вестник КазНУ. Сер. химическая. – 1997. – С. 190-193.
- [13] Цой В.В., Курбатов А.П., А.К. Галеева, Наймушина И.В., Пак Е.Р., Шокорова Л.А., Тажмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А. // «Исследование каталитической активности инкорпорированных кластеров в процессе оксигенирования п-ксилола». Мир науки, тез. Докладов 61-ой Респ. научно-практич. конференции молодых ученых и студенто по прикладным вопросам химии. – Алматы, 2007. – С. 83.
- [14] Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Галиева Д.Д., Соколова В.В., Чанышева И.С. Особенности кинетики жидкофазного каталитического окисления толуола // Сб. III Межд. научной конф., посвящ. проф. З. Н. Юсупову «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства». – Душанбе: ТНУ, 2011. –С. 11-17.
- [15] Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Галиева Д.Д., Соколова В.В. Особенности окисления углеводов в системе $H_2PtCl_6-(C_6H_5)_3P-PM5BP-CH_3CN$ // Сб. III Межд. научной конф., посвящ. проф. З. Н. Юсупову «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства». – Душанбе: ТНУ, 2011. – С. 5-11.
- [16] Соколова В.В., Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А., Чанышева И.С. Полимериммобилизованные комплексы меди (II) и железа (III) – катализаторы процесса оксигенирования углеводов // Сб. III Межд. научной конф., посвящ. проф. З. Н. Юсупову «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства». – Душанбе: ТНУ, 2011. – С. 23-29.
- [17] Соколова В.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Курбатов А.П., Николаева Е.В., Курмангажи Г., Шокорова Л.А., Чанышева И.С. Катализаторы процесса окисления углеводов кислородом в жидкой фазе // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 185.
- [18] Ташмухамбетова Ж.Х., Курбатов А.П., Николаева Е.В., Соколова В.В., Шокорова Л.А., Чанышева И.С., Кабиева Ж.Н. Нанокатализаторы для синтеза кислородсодержащих соединений из толуола в жидкой фазе // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 191.
- [19] Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Курмангажи Г. Каталитический синтез кислородсодержащих органических соединений на основе толуола.//Сб. трудов III международной научно-практ. конф. молодых ученых, посвященной году химии «Актуальные проблемы науки и техники». – Уфа: Нефтегазовое дело (УГНТУ), 2011. – Т. 1. – С. 165-167.
- [20] Шлыгина И.А., Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А. Исследование активации С-Н связи в алканах на иммобилизованных металлокомплексных катализаторах кинетическим и квантовохимическим методами // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2011. – № 2. – С. 45.

REFERENCES

- [1] Tomski I.S. Academic dissertation and abstract. Tomsk, 2008, 8-9 (In Russ.).
- [2] Adelson S.V. Technology of petrochemical synthesis. M.: Himija, 1985, 2, 23-25 (In Russ.).
- [3] Sadirova G.A., Naimushina I.V., Tashmukhambetova Zh.Kh., Chanisheva I.S., Kairbekov Zh.K. Czech Republic, Praga, 2012, 4 p. (In Russ.).
- [4] Denisov E.T., Miskevich N.I., Agabekov V.E. M.: Nauka i technica, 1975, 336 p. (In Russ.).
- [5] Setterphil Ch. Practical course of heterogeneous catalysis. M.: Mir, 1984, 226-227 (In Russ.).
- [6] Minachev Zk.M., Zkarlamov V.V. Redox catalysis over zeolites. M.: Nauka, 1990, 104-105 (In Russ.).
- [7] Shokorova L.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Kairbekov Zh.K., Khasenov A.B., Shansheva I.S. (2010) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2, 115-119 (In Russ.).
- [8] Sokolova V.V., Tashmukhambetova Zh.Kh., Kurbatov A.P., Kurmangazhy G. XIX Mendeleev Congress. Chemistry and materials technology. Volgograd, 2011, 3, 185 p. (In Russ.).
- [9] Ermakov Yu.I., Zazharov V.A., Kuznesov B.N. Fixed systems on other media. Novosibirsk: Nauka, 1980, 191 p. (In Russ.).
- [10] Sokolova V.V., Sadirova G.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Chanisheva I.S., Kairbekov Zh.K. Vestnik KazNU chemical series, 68 p. (In Russ.).
- [11] Shiligina I.A., Shokorova L.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhubanov K.A. Vestnik KazNU chemical series, 2011, 2, 12-15 (In Russ.).
- [12] Chopobaeva N.N., Ergozhin Zh.Kh., Tashmukhambetova Zh.Kh., Tairov B.T. Vestnik KazNU chemical series, 1997, 190-193 (In Russ.).

[13] Choi V.V., Kurbatov A.P., Galeeva A.K., Naimushina I.V., Pak E.R., Shokorova L.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhubanov K.A. World of Science, mes. Reports 61-st Resp. Scientific-practical. Conference of young scientists and students on the practical aspects of chemistry, Almaty, 2007, 83 p. (In Russ.).

[14] Tashmukhambetova Zh.Kh., Shokorova L.A., Galeeva A.K., Sokolova V.V., Chanisheva I.S. Sat. III Int. Conf., Is dedicated. prof. ZN Yusupova "Coordination chemistry and its importance in the development of national economy", Dushanbe: TNU, 2011, 11-17 (In Russ.).

[15] Tashmukhambetova Zh.Kh., Shokorova L.A., Galeeva A.K., Sokolova V.V. Sat. III Int. Conf., Is dedicated. prof. Z. N. Yusupova "Coordination chemistry and its importance in the development of national economy", Dushanbe: TNU, 2011, 5-11 (In Russ.).

[16] Sokolova V.V., Shokorova L.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhubanov K.A., Chanisheva I.S. Sat. III Int. Conf., Is dedicated. prof. Z. N. Yusupova "Coordination chemistry and its importance in the development of national economy", Dushanbe: TNU, 2011, 23-29 (In Russ.).

[17] Sokolova V.V., Tashmukhambetova Zh.Kh., Kurbatov A.P., Nikolaeva E.V., Kurmangazhi G., Shokorova L.A., Chanisheva I.S. XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Volgograd, 2011, 3, 185 p. (In Russ.).

[18] Tashmukhambetova Zh.Kh., Kurbatov A.P., Nikolaeva E.V., Sokolova V.V., Shokorova L.A., Chanisheva I.S., Kabieva Zh.N. XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Volgograd, 2011, 3, 191 p. (In Russ.).

[19] Tashmukhambetova Zh.Kh., Shokorova L.A., Kurmangazhi G. Coll. works of the III International scientific - practical conference . young scientists dedicated to Year of Chemistry "Actual problems of science and technology", Ufa: Oil and gas (UGNTU), 2011, 1, 165-167 (In Russ.).

[20] Shligina I.A., Shokorova L.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhubanov K.A. Vestnik KazNU chemical series, 2011, 2, 45 p. (In Russ.).

ОКСИГЕНИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ НА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ СЕРЕБРО (I), ИММОБИЛИЗОВАННОМ НА ПОЛИМЕРНУЮ ПЛЕНКУ

Ж. Х. Ташмухамбетова¹, М. А. Алиханова¹, Р. М. Искаков²

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

²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: окисление, катализатор, толуол, серебро, полиимид.

Аннотация. Металлокомплексы, нанесенные на полимерные носители, в процессе работы активны, селективны, устойчивы и легко отделяются от продуктов реакции. В результате многих исследований показано, что отличием таких катализаторов является возможность проведения жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов при низких температурах и атмосферном давлении. Вместе с тем механизм каталитического влияния определяется электронной структурой и пространственным строением носителя. Катализаторы на основе комплексов металла с переменной валентностью, иммобилизованных на полимер, считаются самыми эффективными катализаторами для жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов. В связи с этим представляет интерес получение гомогенных катализаторов на основе металлов с переменной валентностью, иммобилизованных на носитель. Впервые были изучены закономерности жидкофазного окисления толуола кислородом в присутствии комплексов на основе Ag(I), иммобилизованных на полимерную матрицу (полиимидная пленка), определены оптимальные параметры (температура, концентрации катализатора и исходного вещества, парциальное давление и др.) процесса окисления в мягких условиях (при атмосферном давлении и при температурах 65-75 °С). С целью определения активности процесс окисления на исследуемом катализаторе проводили многократно. Ошибка эксперимента составила 1-2%. По результатам анализов ИК-спектров установлено, что основным продуктом окисления толуола является пероксид толуола.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 115 – 121

**LAWS OF SORPTION OF COPPER
BY NATURAL GLAUCONITE****R. M. Chernyakova, R. A. Kaiynbayeva, N. N. Kozhabekova,
G. Sh. Sultanbaeva, K. E. Yermekova, U. Zh. Jussipbekov**

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

E-mail: ics_rk@mail.ru

Keywords: sorption, glauconite, cations of copper (II), the degree of sorption.

Abstract. In the model system «Cu²⁺ - H₂O - glauconite» at pH 4 is investigated in the process of sorption of copper cation (II), depending on time, temperature and concentration of copper by natural glauconite from Ualihanov deposit. The regularities of the influence of the studied factors on the degree of sorption of copper with glauconite were regarded. It is shown that curves of copper sorption on time and temperature are virtually rectilinear nature, and on the concentration of copper - with a maximum at the extreme C (Cu) equal (10,27-16,86) · 10⁻³mg / l). It was found that given the time and temperature of the process, as well as the initial concentration of Cu²⁺ ions can be selected conditions, which providing almost their full sorption (99.99%).

УДК 541.183

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ МЕДИ
ПРИРОДНЫМ ГЛАУКОНИТОМ****Р. М. Чернякова, Р. А. Кайынбаева, Н. Н. Кожабекова,
Г. Ш. Султанбаева, К. Е. Ермакова, У. Ж. Джусипбеков**

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

Ключевые слова: сорбция, глауконит, катионы меди (II), степень сорбции.

Аннотация. На модельной системе «Cu²⁺ - H₂O - глауконит» при pH 4 исследован процесс сорбции катионов меди (II) в зависимости от времени, температуры и концентрации меди природным глауконитом Уалихановского месторождения. Выявлены закономерности влияния исследуемых факторов на степень сорбции меди глауконитом. Показано, что сорбционные кривые меди от времени и температуры носят практически прямолинейный характер, а от концентрации меди – экстремальный с максимумом при C (Cu) равной (10,27-16,86)·10⁻³мг/л.). Выявлено, что учитывая время и температуру процесса, а также исходную концентрацию ионов Cu²⁺ можно подбирать условия, обеспечивающие практически их полную сорбцию (99,99%).

Республика Казахстан испытывает дефицит в новых эффективных неорганических материалах с высокой устойчивостью в различных средах и сорбционными свойствами по отношению к катионам цветных и тяжелых металлов. К таковым относятся природные глинистые минералы, в том числе глауконит, которые обладают сорбционной способностью. Эффективность практического использования глауконита в качестве сорбционного сырья обусловлена его особенностям кристаллической структуры, которые определяют его способность к катионному обмену и высокие сорбционные характеристики, преимуществом перед синтетическими сорбентами, заключающимся в экономичности, доступности, распространенности и экологической чистоте. В настоящее

время одной из острых экологических проблема в Казахстане является проблема нарастающих количеств кислых стоков фосфорного, металлургического, гальванического и других производств, загрязненных тяжелыми металлами. Со сточными водами промышленных предприятий в окружающую среду поступают вещества, оказывающие токсичное действие на человека. К таким веществам относятся медь, цинк, железо, свинец, кадмий и др. Особенно это касается катионов меди, которые присутствуют в сточных химически загрязненных водах медеплавильных, гальванических и других производств. Медь относится к группе тяжелых металлов и металлоидов и по разным данным ко II или III классам опасности [1, 2]. В то же время медь является одним из биологически важных, незаменимых микроэлементов. Ее роль в жизнедеятельности живых организмов многообразна – участие в ферментативном катализе, в активации ряда реакций биологического окисления. Она входит в состав медьсодержащих ферментов, влияет на азотный обмен. Недостаточное содержание меди в почвах отрицательно влияет на синтез белков, жиров и витаминов в растениях. Вместе с тем избыточные концентрации меди оказывают неблагоприятное воздействие на почву, растения и живые организмы. Загрязнение почв медью ведет к изменению активно функционирующих в почве микробных сообществ, структуры и состава комплексов почвенных микроорганизмов, что проявляется в снижении их видового разнообразия и доминировании небольшого числа видов [3]. Поступление меди в почву является как природным (магматические и осадочные горные породы, породообразующие минералы), так и техногенным (выбросы в атмосферу, поступление с осадками и сточными водами, с продуктами разложения органических остатков и микробного синтеза, непосредственное поступление в результате хозяйственной деятельности – внесение удобрений, использование пестицидов, захоронение и складирование бытовых и промышленных отходов. Медь хорошо адсорбируется слоями почвы, ее соединения длительное время сохраняют высокую подвижность и токсичные свойства. Являясь накопителями техногенных веществ, почвы могут стать вторичным источником загрязнения воздуха, растений и природных вод [4]. Это приводит к поступлению и накоплению меди в растениях, животных организмах и, как следствие, в организме человека. Поступление меди в организм человека ведет к быстрому гемолитическому действию с появлением гемоглобина в плазме крови [5] и снижению резистентности эритроцитов. Хроническое отравление медью вызывает неврологические аномалии и помутнение роговицы [6]. Одним из факторов предотвращения загрязнения почво-растительного покрова и водоемов является предварительная очистка сточных медьсодержащих отходов. Одним из наиболее эффективных методов очистки загрязненных сред от катионов тяжелых металлов, в частности катионов меди, является сорбционный метод с использованием глауконита. В Казахстане имеются большие залежи глауконита, в том числе Уалихановского месторождения, которые пока не нашли широкого применения, однако в последнее время к ним проявляется большой интерес. Решение вопросов извлечения высокотоксичных катионов меди (II) из хозяйственных и технологических вод является важной фундаментальной и прикладной задачей.

Сорбционная способность природного глауконита в значительной мере определяется рядом факторов, таких как время и температура процесса, исходная концентрация катионов меди. В связи с этим в работе изучен процесс сорбции глауконитом ионов меди (II) из механически перемешиваемых водных растворов как функции величины выше указанных факторов.

Сорбцию меди (II) проводили из модельных растворов « Cu^{2+} - H_2O -глауконит» при pH 4, необходимой для предотвращения осаждения гидроксидных осадков, которую устанавливали добавлением H_2SO_4 . Выбор серной кислоты для создания pH среды обусловлен исключением влияния аниона на сорбционную способность глауконита. Процесс осуществляли в статических условиях в термостатируемом реакторе при соотношении глауконит (Г): медьсодержащий раствор (Ж) равном 10:100. Сорбцию оценивали по изменению содержания катионов Cu^{2+} в растворе, т.е. по разности исходной и остаточной ее концентрации.

Исследование проводили с применением метода математического планирования ортогонального рототабельного 3-х факторного эксперимента 2-го порядка [7, 8]. Входными параметрами (переменные факторы) процесса являлись: время (X_1) – (5-90) мин., температура (X_2) – (20-60) $^\circ\text{C}$ и концентрация ионов меди C_{Cu} (X_3) – (6,42-207,72) мг/л.

Определяемым параметром являлось остаточное содержание катионов Cu^{2+} (мг/л) в кислоте после сорбции – Y_{Cu} .

Координаты центра плана, интервалы варьирования и уровни исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Координаты центра плана, уровни варьирования

Параметры	X ₁ , мин.	X ₂ , T ⁰ C	X ₃ , C _{Cu} , мг/л
Z	47,5	40	102,8
Z _f	25,5	12	65,7
+1	73	52	168,5
- 1	22	28	43,1
+1,682	90	60	207,7
-1,682	5	20	6,38

Условия опыта в виде матрицы планирования с кодированными значениями факторов (X₁-X₃) и натуральными значениями эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	Условия опыта			Выходные параметры,	
	Z ₁ , мин	Z ₂ , °C	Z ₃ , мг/л	Y _{Cu} ·10 ⁻³ , мг/л	Y _{Cu} ·10 ⁻³ , масс. %
1	22	28	43,1	10,56	0,050
2	73	28	43,1	3,15	0,014
3	22	52	43,1	10,27	0,046
4	73	52	43,1	5,77	0,025
5	22	28	168,5	5,68	0,022
6	73	28	168,5	36,51	0,170
7	22	52	168,5	21,29	0,088
8	73	52	168,5	21,99	0,013
9	5	40	102,8	14,24	0,058
10	90	40	102,8	12,75	0,048
11	47,5	20	102,8	11,06	0,039
12	47,5	60	102,8	12,25	0,054
13	47,5	40	6,38	1,71	0,007
14	47,5	40	207,7	19,70	0,0802
15	47,5	40	102,8	7,74	0,026
16	47,5	40	102,8	13,05	0,047
17	47,5	40	102,8	15,39	0,057
18	47,5	40	102,8	6,55	0,002
19	47,5	40	102,8	9,89	0,031
20	47,5	40	102,8	10,63	0,033

На основании матрицы планирования (таблица 2) проведены опыты с соответствующими условиями. В результате обработки экспериментальных данных было получено уравнение регрессии, позволяющее рассчитать содержание Cu²⁺, оставшееся в кислых растворах после сорбции их природным глауконитом:

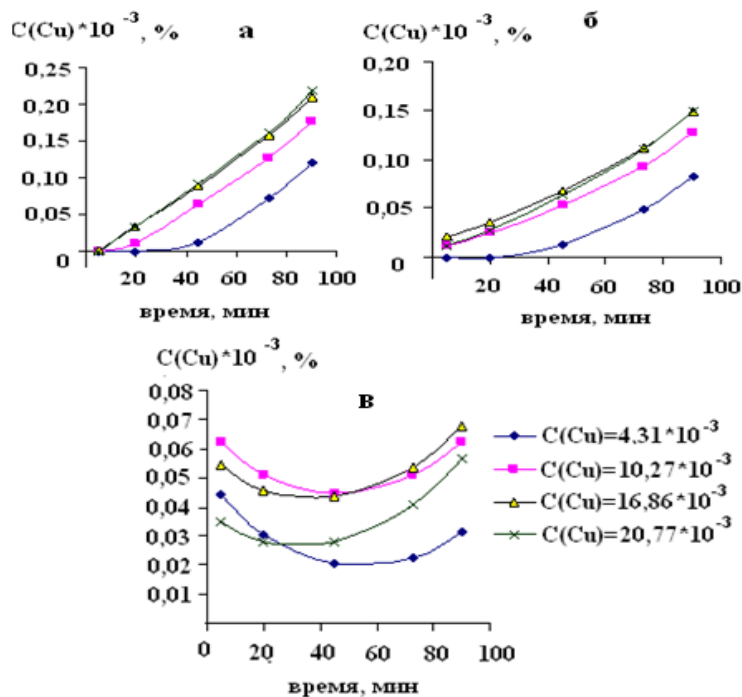
$$Y_{Cu} = 0,045 - 0,004X_2 + 0,012X_3 + 0,006X_1^2 + 0,004X_2^2 - 0,013X_3^2 - 0,035X_1X_2 - 0,004X_1X_3 - 0,016X_2X_3 \quad (1)$$

Адекватность уравнения регрессии проверяли по критерию Фишера). В результате оптимизации расчётов и сравнения расчётного значения критерия Фишера с его табличным значением по формуле показало, что $F < F_{1-p}(f_1, f_2) = Y_{pb}^{2+} 4,8668 < 5,0$, следовательно, уравнение адекватно описывает эксперимент.

Анализ уравнения регрессии показал, что остаточное содержание ионов меди и, соответственно, степень очистки раствора, является функцией всех исследуемых переменных. При этом влияние исследуемых факторов процесса различно. Из полученного уравнения регрессии видно, что незначимым оказался коэффициент b_1 , т.е. время оказывает меньшее влияние на выходной параметр по сравнению с двумя другими факторами. При этом исключение из уравнения коэффициента b_1 не сказывается на величине остальных параметров, то есть, они не коррелируют. Сравнение значений коэффициентов показало, что наибольшее влияние на выходной параметр оказывает двойное взаимодействие времени и температуры процесса. Однако знак "минус" при коэффициенте переменных $X_2 - X_3$ в уравнении регрессии показывает, что одновременное повышение или снижение значений данных факторов не будет снижать содержание катионов меди в очищаемом растворе. Данная закономерность относится также к двойному взаимодействию времени процесса с концентрацией ионов Cu^{2+} (X_1-X_3), а также температуры процесса и концентрации ионов Cu^{2+} (X_2-X_3). Ниже приведены графические зависимости содержания Cu^{2+} в растворе в зависимости от исследуемых факторов.

Извлечение меди из медьсодержащего раствора глауконитом в зависимости от времени и концентрации катионов Cu^{2+} приведено на рисунке 1.

Извлечение меди из медьсодержащего раствора глауконитом в зависимости от времени и концентрации катионов Cu^{2+} приведено на рисунке 1. Откуда видно, что с увеличением времени остаточное содержание меди в растворе для любой рассматриваемой концентрации в интервале 20-30°C увеличивается (рисунок 1 а, б) и соответственно степень очистки раствора уменьшается.



Температура, °С: а – 20, б – 28, в – 40

Рисунок 1 – Влияние времени на содержание Cu^{2+} в жидкой фазе системы « Cu^{2+} - H_2O - глауконит»

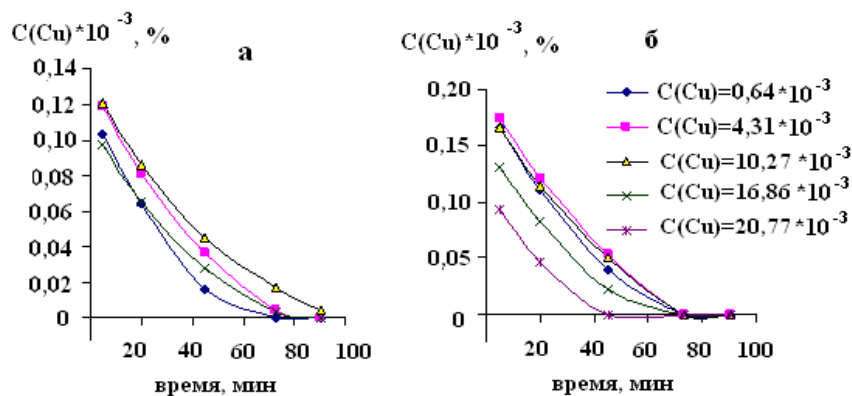
Низкое содержание меди достигается только в начале процесса за 5-40 мин. в низкоконтрированных [(4,31-10,27) · 10⁻³ мг/л] по содержанию меди растворах и за 5-15 мин. в более концентрированных [(16,86-20,77) · 10⁻³ мг/л по меди растворах. То есть повышение времени процесса инициирует процесс десорбции катионов меди (II) из сорбента в раствор.

По-видимому, в этих условиях происходит насыщение глауконита катионами меди и, как следствие, ухудшение его сорбционных свойств, вследствие выделения уже сорбированной меди обратно в раствор. А этот процесс, в свою очередь, вызван стремлением системы к равновесию, при котором происходит выравнивание концентрации меди в обеих фазах.

Как видно из таблицы 2, с повышением содержания меди в растворе и продолжительности процесса сорбции степень очистки ее незначительно снижается. Так, до 20 мин процесса при низкой температуре 20°C степень очистки становится приблизительно равной 100%, однако с длительностью процесса до 90 мин она снижается до 95,19 %. Максимальная степень очистки 97,9% достигаются при небольшой длительности контакта сорбента с сорбатом, температуре процесса равной 20-30°C и минимальной концентрации меди в растворе.

Несколько иной характер имеют кривые сорбции при температуре 40°C (рисунок 1 в). Сорбционные кривые, характеризующие зависимость остаточного содержания катионов Cu^{2+} от времени носят экстремальный характер с минимумом в области 25-45°C, при котором достигается минимальное содержание меди, соответственно наиболее высокая степень ее сорбции, для любых его концентраций. Например, в растворе с C_{Cu} равной $4,31 \cdot 10^{-3}$ мг/л за 5 минут процесса степень сорбции составляет 98,9%, за 40 мин – 99,5%, за 90 мин – 99,0%. Появление минимума на сорбционных кривых обусловлено, по-видимому, стремлением системы к равновесному состоянию.

Что касается процессов, проводимых при более высоких температурах 52-60°C (рисунок 2), то в этом случае с продолжительностью процесса происходит уменьшение остаточного содержания меди в растворе для всех исследуемых концентраций.



а) 52°C, б) 60°C

Рисунок 2 – Влияние времени на содержание Cu^{2+} в жидкой фазе системы « $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{SO}_4$ - глауконит»

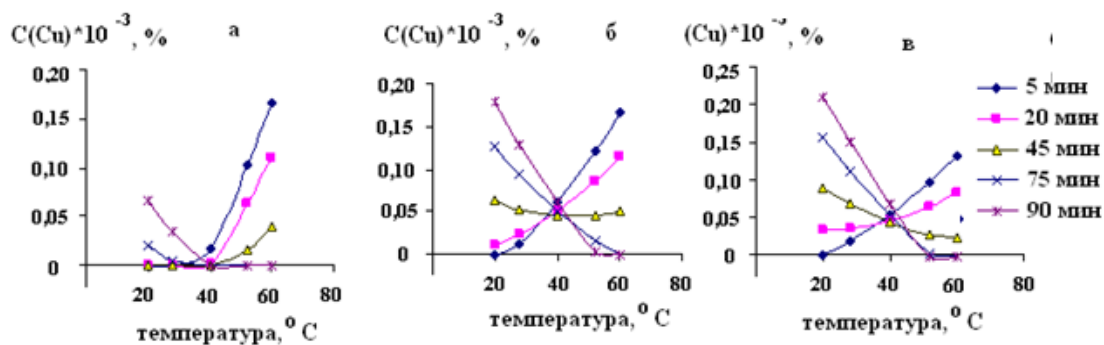
Наибольшая степень сорбции достигается при 50-90 мин. процесса.

Так, при 52°C в растворе с концентрацией меди равной $18,86 \cdot 10^{-3}$ мг/л за 20 мин процесса степень сорбции составляет 99,4%, а за 73 мин – практически достигает 100%.

Исходя из данных следует, что фактор времени взаимосвязан с температурой процесса. Так, наиболее высокая сорбционная способность природного глауконита проявляется за короткий промежуток времени (5-25 мин) при низких температурах (20-38°C) и за более длительный период процесса (50-80 мин) при повышенной температуре (52-60°C) не зависимо от концентрации меди в растворе. Влияние температуры на процесс сорбционной активности глауконита по отношению к катионам меди приведено в рисунке 4. Откуда видно, что температура взаимосвязана с концентрацией ионов Cu^{2+} . В низкоконтрированных медьсодержащих растворах сорбционные кривые характеризуются наличием минимума в области 30-40°C, соответствующего максимальной степени сорбции меди глауконитом, которая достигает практически 100% во всем исследуемом интервале времени (рисунок 3 а). Снижение и повышение температуры увеличивает остаточное содержание меди в растворе, т.е. инициирует процесс ее десорбции.

В растворах с C_{Cu} равной $(10,27-16,86) \cdot 10^{-3}$ мг/л кривые сорбции от температуры носят практически прямолинейный характер, а их направление определяется еще и временем процесса (рисунок 3 б, в). Так, с ростом температуры и времени от 5 до 20 минут остаточное содержание катионов Cu^{2+} уменьшается и при 60°C степень их сорбции достигает 100%.

В интервале 45-90 минут кривые сорбции находятся в прямой зависимости от температуры процесса и наибольшая степень сорбции меди достигается при 20°C. Т.е. в низкоконтрированных медьсодержащих растворах высокая степень сорбции меди достигается при 30-40°C для

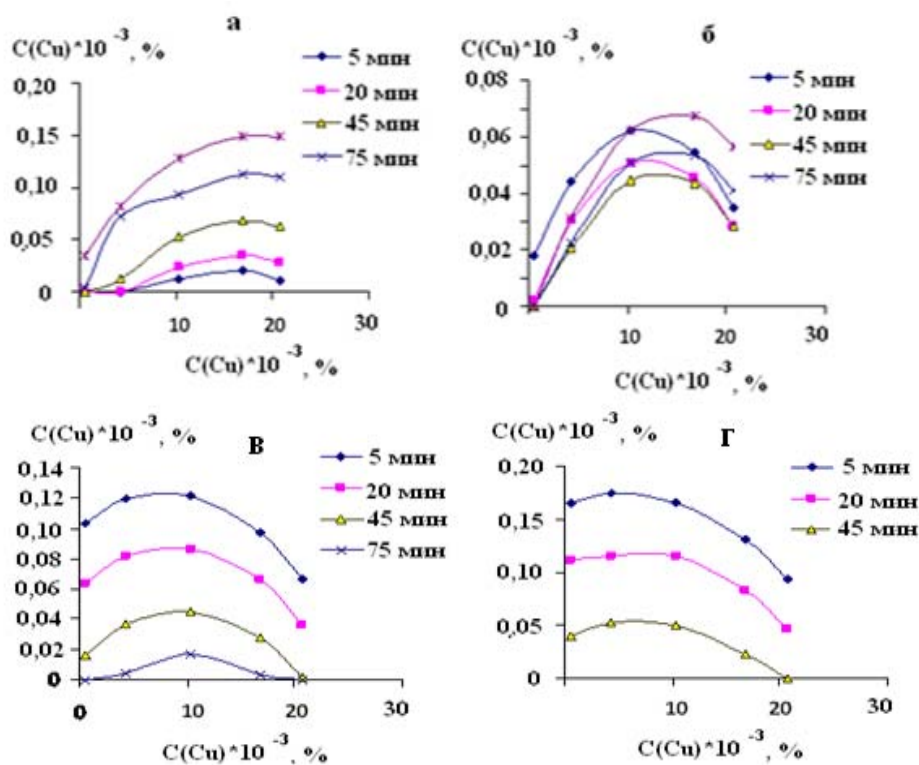


Концентрация меди, мг/л: а – $0,641 \cdot 10^{-3}$; б – $10,27 \cdot 10^{-3}$; в – $16,86 \cdot 10^{-3}$

Рисунок 3 – Влияние температуры на остаточное содержание меди в жидкой фазе системы « Cu^{2+} - H_2O - глауконит»

любой длительности процесса, а в растворах с более высокой ее концентрацией необходимо учитывать время. Например, почти 100%-ная степень сорбции достигается при 20°C за 5-20 мин. и при 60°C за 45-90 мин.

Влияние концентрации катионов меди на их сорбцию глауконитом представлено на рисунке 4.



Температура, $^\circ\text{C}$: а – 28, б – 40, в – 52, г – 60

Рисунок 4 – Влияние концентрации меди и температуры на ее содержание в системе « H_2O - Cu^{2+} - H_2SO_4 - глауконит»

Сорбционные кривые меди имеют экстремальный характер с максимумом при C_{Cu} равной $(10,27-16,86) \cdot 10^{-3}$ мг/л для любой из исследуемых температур и во всем исследуемом интервале времени. Однако при $28-40^\circ\text{C}$ минимальное остаточное содержание меди в растворе достигается с низкой ее концентрацией ($10,27 \cdot 10^{-3}$ - $16,86 \cdot 10^{-3}$ мг/л), а при $52-60^\circ\text{C}$ - в более концентрированных медьсодержащих растворах ($22 \cdot 10^{-3}$ мг/л).

Таким образом, как показали результаты исследования, природный глауконит Уалихановского месторождения в кислой среде проявляет высокие сорбционные свойства по отношению к

катионам меди (II). Выявлено, что учитывая время и температуру процесса, а также исходную концентрацию ионов Cu^{2+} можно подбирать условия, обеспечивающие практически их полную сорбцию (99,99%).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Репницына О. Н., Попова Л. Ф. Трансформация подвижных форм меди в сезоннопромерзающих почвах города Архангельска // Арктика и Север. – 2012. – № 9. – С. 1-15.
- [2] Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М.: МЕДИКОР, 1995. – 220 с.
- [3] Методы определения тяжелых металлов в разбавленных сточных водах. – М.: Колос, 1989. – 123 с.
- [4] Сахомин А. П. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Ростов-на-Дону, 2003. – 43 с.
- [5] Абрамов Ж.И., Гадакина И.Д., Голубев А.А., Лазарев Л.Н., Левина Э.Н. и др. Вредные вещества в промышленности. – Л.: Химия, 1971. – Т. 2. – 624 с.
- [6] Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Ленинград: Агропромиздат, 1987. – 142 с.
- [7] Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 32-36.
- [8] Ахназарова С.Л., Дроздова В.И., Коновалова Н.В., Кафаров В.В. Математическое моделирование азотнокислотного разложения котрельного молока // Хим. пром-сть. – 1984. – № 7. – С. 428-430.

REFERENCES

- [1] Repnitsyna O.N, Popova L.F. Transformation of mobile forms of copper in soils of Arkhangelsk: Arctic and North, 2012, № 9, 1-15 (in Russ.).
- [2] A list of maximum allowable concentrations and approximately safe levels of exposure to harmful substances to water fishery ponds. M.: Medicor, 1995. 220 p. (in Russ.).
- [3] Methods for determination of heavy metals in the diluted effluent. M.: Kolos, 1989. 123 p. (in Russ.).
- [4] Sahomin A.P. Transformation of heavy metals in the soils of the Lower Don: Author. Dis. cand. biol. Sciences. Rostov-on-Don, 2003, 43 p. (in Russ.).
- [5] Abramov Zh.I., Gadakina I.D., Golubev A. A., Lazarev L. N., Lewin E.N. et al. Contaminants in the industry. L.: Chemistry, 1971. 624 p. (in Russ.).
- [6] Alekseev Y.V. Heavy metals in soils and plants. Leningrad: Agropromizdat, 1987. 142 p. (in Russ.).
- [7] Ahnazarova S.L., Gafarov V.V. Optimization experiment in chemistry and chemical technology. M.: Higher School, 1978. 32-36 (in Russ.).
- [8] Ahnazarova S.L., Drozdov V.I., Konovalova N. V., Gafarov V.V. Mathematical modeling of nitric acid decomposition kotrelno milk. Chem. prom-st. 1984. 428-430 (in Russ.).

ТАБИҒИ ГЛАУКАНИТПЕН МЫСТЫ СОРБЦИЯЛАУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

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

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

Түйін сөздер: сорбция, глауконит, мыс (II) катиондары, сорбциялану дәрежесі.

Аннотация. Уәлиханов кен орны табиғи глауконитпен уақытқа, температураға және мысконцентрациясына тәуелді рН 4-те « Cu^{2+} - H_2O - глауконит» моделдік жүйесінде мыс (II) катиондары сорбциясы үрдісі зерттелді. Глауконитпен мысты сорбциялау дәрежесіне зерттелетін факторлар әсері заңдылықтары анықталды. Уақыт пен температураға байланысты мыстың сорбциялану қисықтары түзусызықты сипатта болады, ал мыс концентрациясына байланысты – мыс концентрациясы $\text{C} (10,27-16,86) \cdot 10^{-3} \text{мг/л.}$ Cu тең болғанда экстремальды максимум көрсететіні анықталды. Үрдістің температурасы мен уақытын, сонымен қатар Cu^{2+} ионының бастапқы концентрациясын ескере отырып іс жүзінде толық сорбциялануды қамтамасыз ететін жағдайларды таңдауға болады.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 122 – 128

**SPECTROSCOPIC AND SEMIEMPIRICAL INVESTIGATIONS
OFLASALOCID CINNAMYL ESTER AND ITS COMPLEXES
WITH METAL CATIONS**

**A. S. Tukibayeva¹, B. N. Kabylbekova¹, Natali Musial²,
Radosław Pankiewicz², Bogusława Łęska², A. Bayeshov³**

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

²Adam Mickiewicz University in Poznań, Poland,

³D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

Keywords: lasalocid acid derivatives, ionophore, biological activity, metals cations, semi-empirical calculations.

Abstract. In this article the results of spectroscopic and semi empirical research of lasalocidcinnamyl ester and its complexes with metal cations by using ESI MS, NMR and FT-IR measurements. It was showed that hydrogen bonds that involve hydroxyl groups are weak in each complex and become a little bit stronger with decreasing the size of the cations. Semi-empirical calculations of PM6, the heat of formation (X) and the geometric optimization were conducted by using Scigress 2.1.0 program. Calculations show that the formation of complexes between LasCin and cations, as well as the formation of their keto forms is energetically favorable.

УДК547.9

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАСАЛОЦИДНОГО ЭФИРА ЦИННАМИЛОВОГО
СПИРТА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**

**А. С. Тукибаева¹, Б. Н. Кабылбекова¹, Н. Мусиал²,
Р. Панкевич², Б. Леска², А. Баешов³**

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан,

²Университет им. Адама Мицкевича в Познани, Польша,

³ИТКЭ им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: производные ласалоцидной кислоты, ионофор, биологическая активность, катионы металлов, полуэмпирические расчеты.

Аннотация. В статье рассматриваются результаты спектроскопического и полуэмпирического исследования ласалоцидного эфира циннамилового спирта и его комплексов с катионами металлов с помощью ESI MS и ИК-Фурье измерения. Показаны, что водородные связи, в которых участвуют гидроксильные группы, слабы в каждом комплексе и становятся немного сильнее с уменьшением размера катионов. Полуэмпирические расчеты PM6, теплоты образования (X) и геометрическая оптимизация проводились с использованием программы Scigress 2.1.0. Расчеты показывают, что образование комплексов между LasCin и катионами, а также формирование их кето форм энергетически выгодно.

Введение. Антибиотики-ионофоры в последнее время прочно вошли в арсенал биохимии и биофизики как эффективные инструменты для исследования процессов, связанных с транспортом ионов через биологические мембраны. Ионофоры имеют разнообразное строение и принцип

действия. Одни из них являются самыми настоящими переносчиками: цепляя к себе ион, они буквально протаскивают его через мембрану. Другие ионофоры образуют в биомембранах проницаемые для ионов поры, или каналы [1].

Ионофоры применяются в химической технологии для извлечения и разделения редких металлов, в приборостроении – для создания весьма чувствительных датчиков. Электроды, изготовленные на основе валиномицина, используются в медико-биологических исследованиях для определения, например, уровня калия в крови или в клетках. С помощью таких приспособлений можно влиять на деятельность ферментов, регулировать величину электрического мембранного потенциала, воздействовать на внутриклеточное осмотическое давление и тем самым изменять проницаемость веществ. Высокая биологическая активность ионофоров дает возможность применять их в качестве лекарственных веществ. Так, некоторые из них оказались эффективным средством выведения вредных металлов из организма. Предположение, что существуют вещества, способные ускорять перенос ионов из растворов электролитов через мембраны, не ново. Оно высказывалось еще в начале 30-х годов, но подтвердилось лишь через 30 лет [1].

В природе ионофоры получают и выделяют для обеспечения стерилизации близкой среды, чтобы способствовать преобладанию *Streptomyces*.

Один из наиболее известных карбоновых ионофорных антибиотиков это ласалоцид. Натриевая соль ласалоцида впервые была выделена из *Streptomyces lasaliensis* Бергером [2]. Липофильные свойства ласалоцида определяют его очень плохую растворимость в воде и механизм его деятельности. Эта кислота встраивается в клеточных мембранах, изменяет их проницаемость [3] и позволяет транспортировку многих одновалентных катионов через них [4]. Ласалоцид также позволяет транспортировку двухвалентных катионов [5], органических аминов [6] и даже Cl^- ионов [7] через клеточные мембраны.

Несмотря на многие полезные свойства, он характеризуется высокой токсичностью. Прием производных ласалоцидной кислоты может привести к снижению его вредности и таким образом увеличивает его применение [8]. Ионофор ласалоцида выделяют путем Бергера из штамма *Streptomyces lasaliensis* в виде натриевой соли [9]. Структура (рисунок 1) определена Уэстли и его сотрудниками в 1970 году [10].

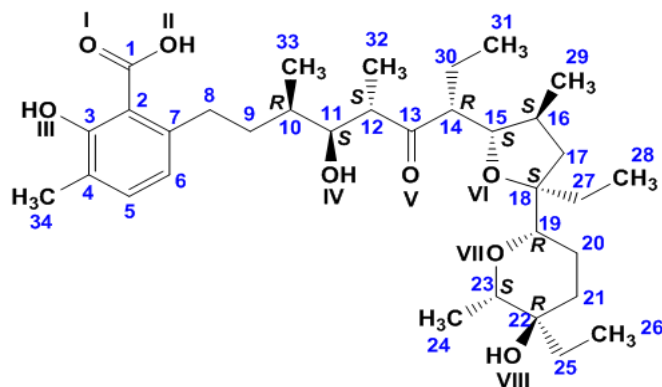


Рисунок 1 – Структура ласалоцида

Ласалоцид относится к линейной молекуле. Его строение содержит два кольца: тетрагидропиран и тетрагидрофуран, а углеродная цепь ароматического кольца салициловой кислоты. Кроме того, молекула содержит три гидроксильных группы и одну карбоксильную [11].

При поисках возможности повышения специфичности ионофоров, были исследованы целенаправленные структурные изменения ионофора антибиотика – ласалоцида, чтобы проверить их влияние на физико-химические свойства антибиотиков и их антимикробной активности.

Как было сказано выше, неблагоприятным свойством ласалоцида является его высокая токсичность, которая значительно ограничивает его применение. Для того, чтобы преодолеть проблемы, связанные этим свойством, были проведены исследования направленные на модификацию его химических, а также биологических свойств. Первая попытка была перекрыть кислотную

группу с образованием сложного эфира, чтобы предотвратить закрытие молекулы в псевдо-кольца за счет водородных связей. В наших предыдущих работах, мы исследовали ряд новых оксаалкил [12, 13], гидроксидоксаалкил [14] и краун- [15] эфиров ласалоцида, а также их комплексы с одновалентными катионами.

В предыдущей работенами был исследован синтез нового ласалоцидного эфира с 2-аллил-оксоэтаноном и чистота полученного продукта были исследованы с помощью ВЭЖХ [16].

В продолжение этих ранних исследований мы описываем в работе результаты спектроскопического и полуэмпирического исследования ласалоцидного эфира циннамилового спирта его способности образовывать комплексы с некоторыми одновалентными катионами с использованием ESI MS, ИК-Фурьеи полуэмпирические методы.

Методика исследования

Измерения ESI MS (ИЭУ МС). ИЭУ (ионизация электрораспылением) масс-спектры были записаны на Waters/Micromass (Manchester, UK) ZQ масс-спектрометре, снабженном Harvard устройством типа шприцевого насоса. Измерения были проведены для растворов LasCin (5×10^{-4} моль дм^{-3}) с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ , взятыми в отдельности. Образцы вводили в источник ESI с использованием насоса Harvard со скоростью потока $20 \mu\text{дм}^3 \text{мин}^{-1}$. Исходные потенциалы ESI были: капилляра 3кV, объектив 0,5 кВ, вытяжка 4V. Для стандартных масс-спектров ESI напряжение на конусе составляло 30В.

Нами также были записаны спектры при различных напряжениях конуса ($\text{CV} = 10\text{В}, 30\text{В}, 50\text{В}, 70\text{В}, 90\text{В}$), чтобы определить влияние увеличения энергии на стабильность и стехиометрию комплексов. Температура источника составила 120°C , а температура десольватациисоставила 300°C . Азот использовали в качестве распыляющего и десольватирующего газа при скоростях потока 100 и $300 \text{дм}^3\text{h}^{-1}$, соответственно.

ИК-Фурье измерения. Для инфракрасных измерений была использована спектроскопическая клетка с Si окнами. Чтобы избежать помех окнами служили клиновидные слои (средняя толщина слоя 0,198 мм). ИК-спектры записывали, используя IFS 113v FT-IR спектрофотометр от Bruker, оснащенный детектором МСТ (125 сканирование, разрешение 2см^{-1}). Концентрация образцов составляла $0,1 \text{моль дм}^{-3}$ в ацетонитриле.

Результаты и обсуждения

ESI масс-спектрометрии. ESI масс-спектрометрические m/z данные, полученные для комплексов, образованных между MClO_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и ласалоцидным эфиром (LasCin) показаны на рисунке 2. m/z Сигналы, наблюдаемые в спектрах (рисунок 2а) значения напряжения Li^+ , Na^+ , K^+ при низком конусе и комплексы с LasCin показывают, что всегда образуются только комплексы в соотношении 1: 1, независимо от стехиометрии смеси катион:LasCin (1: 1, 2: 1). Примерный ESI спектр смеси катионов Li^+ с LasCin в соотношении 1: 1 показан на рисунке 2б. На этом рисунке показано, что в $\text{cv} = 30\text{В}$ только сигнал 1: 1 комплекса LasCin с катионом Li^+ наблюдается при $m/z = 681$. С ростом напряжения конуса (выше, чем 30 В) интенсивность сигнала при $m/z = 681$ уменьшается и увеличивается интенсивность нового сигнала при $m/z = 361$. В дополнение к этому сигналу, при $\text{cv} = 70 \text{В}$ еще один появляется при $m/z 579$ м. Помимо этих трех сигналов при $\text{cv} = 90 \text{В}$ наблюдались новые m/z значения, ниже чем на 18 единиц, указывающие процесс дегидратации при дроблении. Такой процесс дегидратации наблюдался также в спектре комплекса Na^+ - LasCin.

ИК-Фурье измерения. На рисунке 3 сравнены спектры LasCin и его 1: 1 комплексы с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ в ацетонитриле.

Как показано на рисунке 15, полосы, назначенные к $\nu(\text{OH})$ валентным колебаниям гидроксильных групп LasCin возникают примерно при 3518 и 3450см^{-1} с указанием участия этих групп в водородных связях немного разной силы. Полосы при 3508см^{-1} в спектрах LasCin - K^+ , при 3495см^{-1} для LasCin - Na^+ и 3474см^{-1} для LasCin - Li^+ , назначенной к $\nu(\text{OH})$ появляются в качестве одного расширенного диапазона и они слегка сдвинуты, чтобы снизить волновые числа.

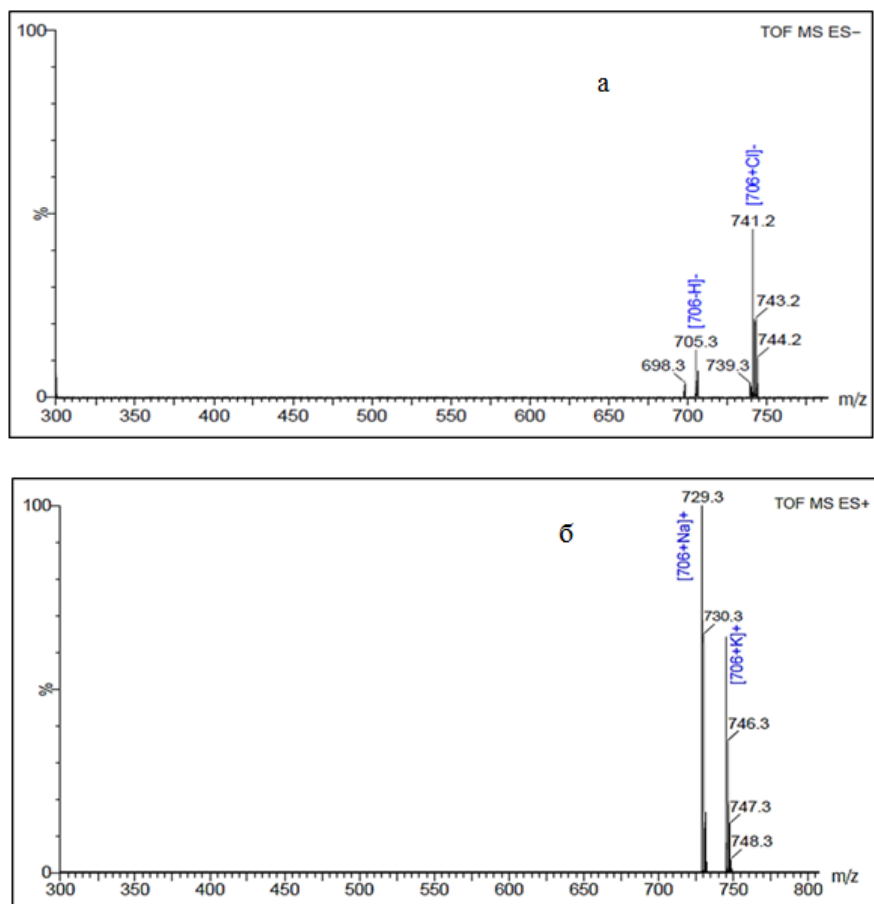
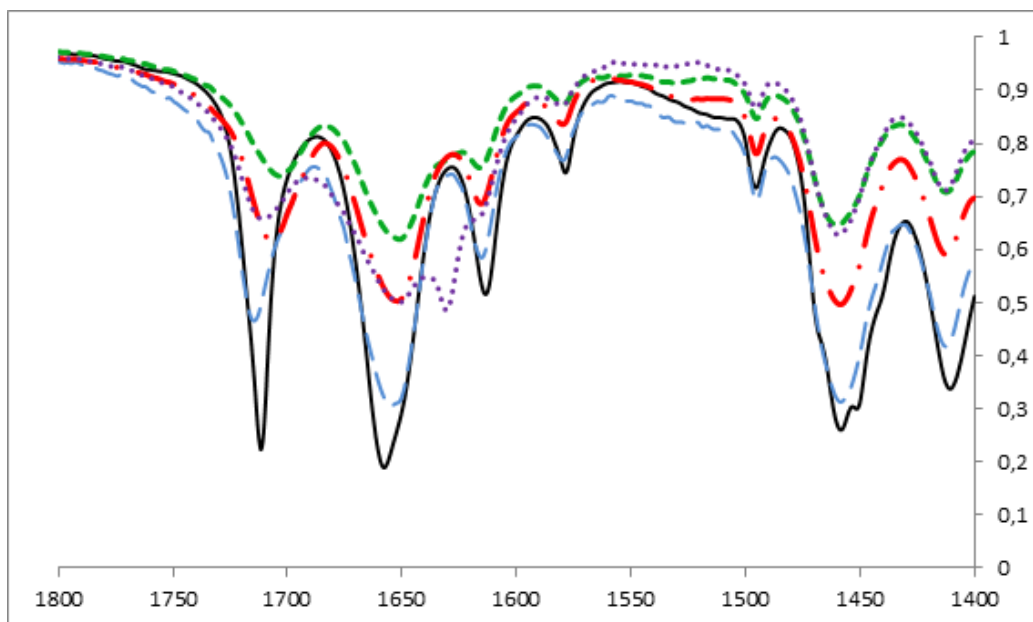


Рисунок 2 – ESI-MS спектры комплексов LasCin

Рисунок 3 – ИК-Фурье спектры LasCin (—) и его комплексов с катионами: (---) K⁺, (----) Li⁺, (-•-) Na⁺ и (•••••) Mg²⁺

Этот факт указывает на то, что водородные связи, в которых участвуют гидроксильные группы, слабы в каждом комплексе и становятся немного сильнее с уменьшением размера катионов.

В спектре LasCin две полосы при 1727 см^{-1} и, при 1658 см^{-1} указывают на существование равновесия между енольной и кето-формой LasCin в ацетонитриле и сдвинуты на кето-формы. В спектрах LasCin комплексов с катионами в соотношении 1: 1, эти две полосы практически неизменно показывают, что еноль - кето равновесие еще сохраняется.

Полоса $\nu(\text{C}13 = \text{O})$ колебаний кетонной группы наблюдаемой в спектре LasCin при 1712 см^{-1} смещается в сторону более низких волновых чисел до степени, зависящей от катиона. В спектрах 1: 1 комплексов LasCin с катионами Li^+ , Na^+ , K^+ она появляется при 1709 , 1706 и 1694 см^{-1} , соответственно. Эти спектральные особенности показывают, что наиболее сильное взаимодействие группы $\text{C}_{13} = \text{O}$ происходит с катионом Li^+ . Этот результат согласуется с данными ЯМР и полуэмпирическими расчетами.

Для того, чтобы проиллюстрировать комплексов, образованных между LasCin и катионами Li^+ , Na^+ , K^+ были выполнены полуэмпирические расчеты. Полуэмпирические расчеты PM6, теплоты образования (X) и геометрическая оптимизация проводились с использованием программы Scigress 2.1.0. Во всех случаях полная оптимизация геометрии была проведена без каких-либо ограничений симметрии.

Были рассчитаны теплоты образования LasCin и их закомплексованных и незакомплексованных видов с различными одновалентными катионами. Эти данные показывают, что образование комплексов между LasCin и катионами, а также формирование их кето форм энергетически выгодно.

Рассчитанные структуры кето и енольной формы LasCin показаны на рисунке 4. Обе структуры стабилизированы образованием внутримолекулярных водородных связей, позволяющих отличие двух частей молекулы.

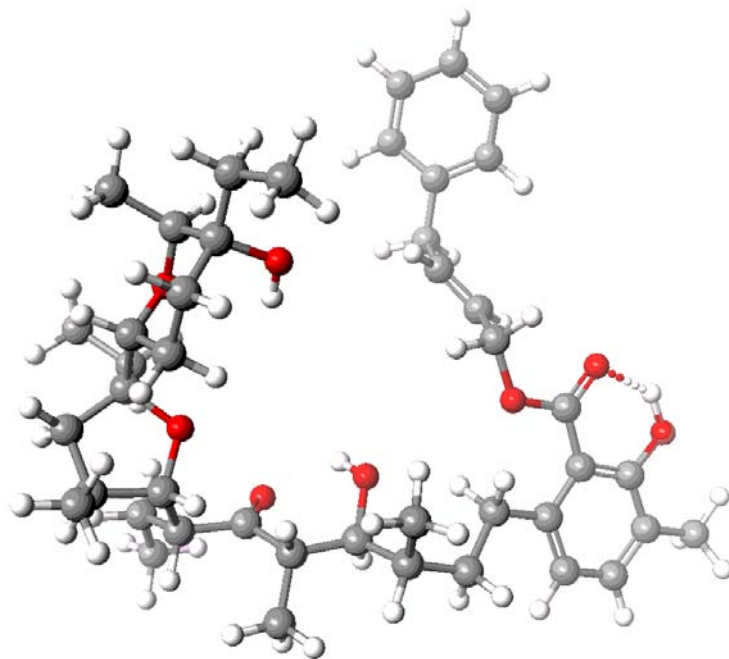


Рисунок 4 – Структура ласалоцид циннамилового сложного эфира LasCin, рассчитанная полуэмпирическим методом (PM6)

Одна часть включает в себя салициловую группу стабилизированной одной внутримолекулярной водородной связью. Остальная часть молекулы также стабилизируется двумя внутримолекулярными водородными связями и включает в себя пять атомов кислорода, способных образовывать комплекс с одновалентными катионами. Эта ситуация сравнима с изученными ранее ласалоцидными эфирами [12-14]. Рассчитанные структуры енольных форм 1: 1 комплексов LasCin с катионами Li^+ , Na^+ и K^+ показывают, что координационные сферы в комплексах с этими

катионами являются сопоставимыми. Различны только межатомные расстояния между катионами и координирующих атомов кислорода, из-за различных ионных радиусов.

Таким образом, на рисунке 5 представлена только структура LasCin - Na⁺ комплекса в енольно-таутомерной форме. В этой структуре две части молекулы не сильно наблюдаются из-за участия C3'-O-C4' атома кислорода в процессе координации. Такое поведение молекулы аналогично с ласалокцидными эфирами без гидроксильной группы в конце оксаалкильной цепи [12, 13].

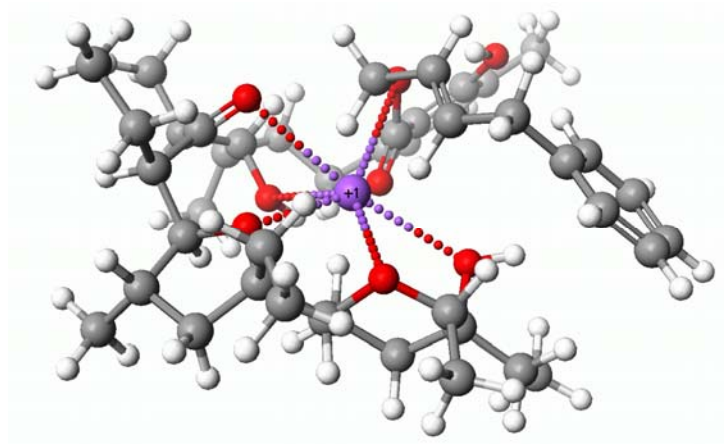


Рисунок 5 – Структура комплекса LasCinNa⁺, рассчитанная полуэмпирическим методом (PM6)

Авторы благодарят Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку в рамках Грантового финансирования № 68-10 от 12.02.2015 в 2015-2017 годы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Отчет о НИР№68-10 от 12.02.2015 по теме «Технология получения биологических и химических активных функциональных ионофоров». – Шымкент, 2015. – 48 с.
- [2] Huczyński A., Janczak J., Antoszczak M., Wietrzyk J., Maj E., Brzezinski B. – Antiproliferative activity of salinomycin and its derivatives // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2012. – № 22. – P. 7146-7150.
- [3] Berger J., Rachlin A.I., Scott W.E., Sternbach L.H., Goldberg M.W. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – 73. – P. 5295.
- [4] Pointud Y., Passelaigue E., Juillard J. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1988. – Vol. 84(5). – P. 1713.
- [5] Antonio R.V., da Silva L.P., Vercesi A.E. // *Biochimica et Biophysica Acta.* – 1991. – № 1056. – 250 p.
- [6] Schroeder G., Łęska B., Gierczyk B., Eitner K., Wojciechowski G., Rozalski B., Bartl F., Brzezinski B. // *Mol J. Struct.* – 1999. – № 508. – P. 129.
- [7] Wittenkeller L., Mota de Freitas D., Ramasamy R. // *Biochemical and Biophysical Research Communications.* – 1992. – № 184. – P. 915.
- [8] You X., Schinazi R.F., Arrowood M.J. of *Antimicrobial Chemotherapy.* – 1998. – № 41. – P. 293.
- [9] Huczyński A., Wawrzyn R., Brzezinski B., Bartl F. Structure of complexes of lasalocid m-nitrobenzyl ester with monovalent metal cations // *J. Mol. Struct.* – 2008. – № 889. – P. 72-80.
- [10] Berger J., Rachlin A.I., Scott W.E., Sternbach L.H., Goldberg M.W. The isolation of three new crystalline antibiotics from *Streptomyces* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – № 73. – P. 5295-5298.
- [11] Westley J.W., Evans R.H., Williams J.T., Stempel A. Structure of antibiotic X-537A // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* – 1970. – № 2. – P. 71-72.
- [12] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F. // *Mol J. Struct.* – 2004. – № 694. – 155 p.
- [13] Pankiewicz R., Schroeder G., Gierczyk B., Brzezinski B., Bartl F. // *Biopolymers: Biospectroscopy.* – 2002. – № 65. – 95 p.
- [14] Pankiewicz R., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F. // *Mol J. Struct.* – 2004. – № 688. – 171 p.
- [15] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B. // *Mol J. Struct.* – 2004. – № 694. – 55 p.
- [16] Kabybekova B., Tukibayeva A., Musiał N., Łęska B., Nowak I., Pankiewicz R. Synthesis of new lasalocid cinnamylester. Ж. // *Industrial Technologies and Engineering «ICITE-2015».* – Шымкент, 2015. – С. 57-59.

REFERENCES

- [1] Otchet o NIR № 68-10 ot 12.02.2015 po theme “Tekhnologiya poluchenia biologicheskikh I himicheskikh aktivnykh funktsionalnykh ionoforov”, Shymkent, **2015**, 48 p. (in Russ.).
- [2] Huczyński A., Janczak J., Antoszczak M., Wietrzyk J., Maj E., Brzezinski B., Bioorg. Med. Chem. Lett., **2012**, 22, 7146-7150 (in Eng.).
- [3] Berger J., Rachlin A.I., Scott W.E., Sternbach L.H., Goldberg M.W., J. Am. Chem. Soc. **1951**, 73, 5295 (in Eng.).
- [4] Pointud Y., Passelaigue E., Juillard J., J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1988**, 84(5), 1713 (in Eng.).
- [5] Antonio R.V., da Silva L.P., Vercesi A.E., Biochimica et Biophysica Acta, **1991**, 1056, 250 (in Eng.).
- [6] Schroeder G., Łęska B., Gierczyk B., Eitner K., Wojciechowski G., Rozalski B., Bartl F., Brzezinski B., Mol J. Struct., **1999**, 508, 129 (in Eng.).
- [7] Wittenkeller L., Mota de Freitas D., Ramasamy R. Biochemical and Biophysical Research Communications, **1992**, 184, 915 (in Eng.).
- [8] You X., Schinazi R.F., Arrowood M., J. of Antimicrobial Chemotherapy, **1998**, 41, 293 (in Eng.).
- [9] Huczyński A., Wawrzyn R., Brzezinski B., Bartl F., J. Mol. Struct., **2008**, 889, 72-80 (in Eng.).
- [10] Berger J., Rachlin A. I., Scott W. E., Sternbach L. H., Goldberg M. W., J. Am. Chem. Soc., **1951**, 73, 5295-5298 (in Eng.).
- [11] Westley J.W., Evans R.H., Williams J.T., Stempel A., J. Chem. Soc. Chem. Comm., **1970**, 2, 71-72 (in Eng.).
- [12] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F., Mol J. Struct., **2004**, 694, 155 (in Eng.).
- [13] Pankiewicz R., Schroeder G., Gierczyk B., Brzezinski B., Bartl F. Biopolymers: Biospectroscopy, **2002**, 65, 95 (in Eng.).
- [14] Pankiewicz R., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Bartl F., Mol J. Struct., **2004**, 688, 171 (in Eng.).
- [15] Pankiewicz R., Pawłowska A., Schroeder G., Przybylski P., Brzezinski B., Mol J. Struct., **2004**, 694, 55 (in Eng.).
- [16] Kabylbekova B., Tukibayeva A., Musiał N., Łęska B., Nowak I., Pankiewicz R. Industrial Technologies and Engineering «ICITE-2015», **2015**, 57-59 (in Eng.).

**ЦИННАМИЛ СПИРТІНІҢ ЛАЗАЛОЦИДТІ ЭФИРИНІҢ ЖӘНЕ
ОНЫҢ МЕТАЛЛ КАТИОНДАРЫМЕН КОМПЛЕКСТЕРІН СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ
ЖӘНЕ ЖАРТЫЛАЙ ЭМПИРИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ**

А. С. Тукибаева¹, Б. Н. Кабылбекова¹, Н. Мусиал², Р. Панкевич², Б. Леска², А. Баешов³

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан Мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

²Познаньдағы Адама Мицкевич Университеті, Польша,

³Д. В. Сокольский атындағы ЖКЭИ, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: лазалоксид қышқылының туындылары, ионофор, биологиялық белсенділік, металл-катиондары, жартылай эмпирикалық есептеулер.

Аннотация. Мақалада циннамил спиртінің лазалоксидті эфирінің және оның металл катиондарымен комплекстерін ESI MS және ИК-Фурье өлшеулер көмегімен спектроскопиялық және жартылай эмпирикалық зерттеу нәтижелері келтірілген. Гидроксидті топтар қатысқан сутекті байланыстар әрбір комплексте әлсіз екендігі және катиондар өлшемдерінің азаюымен аздап күштірек бола бастайтындығы көрсетілген. Жартылай эмпирикалық PM6, түзілу жылуы (X) және геометриялық оптимизация Scigress 2.1.0 бағдарламасын қолданып жүргізілді. Есептеулер, LasCin және катиондар арасында комплекстердің түзілуі, сондай-ақ олардың кето-формаларының қалыптасуы энергетикалық тиімді екендігін көрсетеді.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 129 – 135

**CYCLIC VOLTAMMETRIC CURVES BRASS ELECTRODE
WITH PHOSPHATE COATING****V. N. Statsjuk, L. A. Fogel, A. Bold**

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemical, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: vadim.st@inbox.ru, fogel.lidiya@mail.ru, b.amangul@inbox.ru

Key words: brass, phosphate coating, current-voltage curves, current density, the optimal conditions.

Abstract. To determine the reactivity and conditions of applying phosphate coatings on metals and alloys different nature have found wide use optical chemical and physic-chemical methods. Among electrochemical methods most widely used method, based on measuring the potential of the time. With this method, it is possible to estimate the time of forming phosphate coatings on the test samples. However, when considering the dynamics of the phosphate coating process chronopotentiometry is not sufficiently informative method. In this paper the possibility of using electrochemical methods – cyclic voltammetry to determine of conditions for the formation of the phosphate coating on brass samples from phosphating solutions is considered. The proposed method is based on the voltammetric measurement of current (current density) to the cathode-maximums of electrodeposition products of brass disc electrodes in the absence of a phosphate coating and coated over a wide range of potentials in 0.3 M Na₂SO₄. With the use of the electrochemical method was determined the effect of the cathode potential of cyclic current-voltage curves, the influence of time and temperature deposition of the phosphate film.

УДК 620.197.3; 621.7.029

**ЦИКЛИЧЕСКИЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ КРИВЫЕ
ЛАТУННОГО ЭЛЕКТРОДА С ФОСФАТНЫМ ПОКРЫТИЕМ****В. Н. Стацюк, Л. А. Фогель, А. Болд**

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

Ключевые слова: латунь, фосфатные покрытия, вольтамперные кривые, количество электричества, оптимальные условия.

Аннотация. Для определения реакционной способности и условий нанесения фосфатных покрытий на металлах и сплавах разной природы широкое применение нашли химические оптические и физико-химические методы. Среди электрохимических методов наибольшее распространение получил метод, основанный на измерении потенциала от времени. С помощью этого метода можно оценить время формирования фосфатных покрытий на исследуемых образцах. Однако, при рассмотрении динамики процесса фосфатирования хронопотенциометрический метод не является достаточно информативным. В настоящей работе рассмотрена возможность использования электрохимического метода – циклической вольтамперометрии для определения условий нанесения фосфатных покрытий на латунные образцы из фосфатирующих растворов. Предлагаемый вольтамперометрический метод основан на измерении величины тока (количества электричества) для катодных максимумов электровосстановления продуктов ионизации дисковых латунных электродов в отсутствие фосфатного покрытия и с нанесенным покрытием в широком интервале потенциалов на фоне 0,3 М Na₂SO₄. С использованием предложенного электрохимического метода было определено влияние катодного потенциала снятия циклических вольтамперных кривых, влияние времени и температуры осаждения фосфатной пленки.

Фосфатирование цветных металлов, в частности латуни, применяется реже, чем фосфатирование черных металлов. Однако, в случае нанесения лакокрасочных покрытий предварительное нанесение фосфатного слоя приводит к значительному увеличению стойкости наносимого покрытия, что очень важно для цветных металлов, обладающих низкими адгезионными свойствами [1-13]. Определение оптимальных условий фосфатирования латунных образцов – состава и природы фосфатирующих растворов, температуры, времени фосфатирования, гидродинамических условий сопряжено с проведением большого количества трудоемких испытаний с использованием химических и физических методов [14-19]. Использование таких методов не всегда позволяет получить однозначную информацию о физико-химических характеристиках фосфатных покрытий. Для установления оптимальных условий контроля и управления процессом фосфатирования на используемых образцах наиболее информативным может быть электрохимический метод, основанный на фиксации циклических вольтамперных кривых.

Циклические вольтамперные кривые были получены с помощью потенциостата Gamry 3000 (США) в термостатированной электрохимической ячейке. Рабочим электродом служил дисковый латунный электрод с видимой поверхностью $0,03 \text{ см}^2$. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод с большой видимой поверхностью, превосходящей поверхность латунного электрода более чем в 100 раз. Приведенные в статье потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе NaCl с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. Рабочим электродом служил латунный (Л-70) дисковый электрод. В качестве электролита использовали раствор $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, который является индифферентным к фосфатным покрытиям.

Вольтамперные кривые были получены как на латунном электроде, так и латунном электроде, покрытым фосфатной пленкой. Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность дискового латунного электрода обновляли с помощью абразивных материалов с последующим промыванием дистиллированной водой. Аналогичные операции проводили с этим же электродом перед его фосфатированием. Фосфатирование латунного образца осуществляли в растворе следующего состава: соль Мажеф – 70 г/л, азотнокислый цинк – 60 г/л, азотнокислый натрий – 2 г/л, азотнокислая медь – 8 г/л при температуре 60°C и времени фосфатирования 5 минут.

Устранение оксидных соединений и примесей органических соединений на поверхности электрода проводили снятием циклических вольтамперных кривых в области потенциалов $-0,5 \text{ В}$ до $+0,5 \text{ В}$ с последующим реверсом направления развертки потенциала. Такой интервал потенциалов обеспечивает ионизацию латунного электрода в исследуемом фоновом электролите, а также фиксирование продуктов окисления латунного электрода путем их восстановления на катодной части циклических вольтамперных кривых. Это хорошо видно из рисунка 1, на котором сопоставлены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде без фосфатирования поверхности (кривая 1) и с фосфатированной поверхностью (кривая 2) на фоне $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

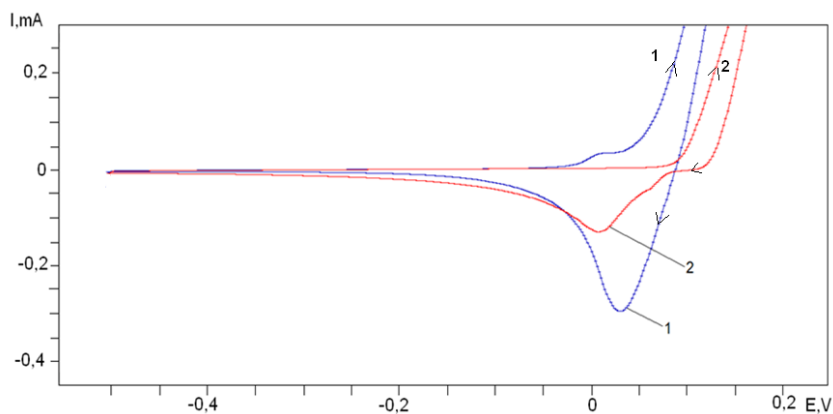


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые дискового латунного электрода без фосфатной пленки (кривая 1) и с фосфатной пленкой (кривая 2) в $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Из рисунок 1 (кривая 1) следует, что ионизация латунного электрода в используемом фоновом электролите происходит при потенциале, близком к 0 В. После достижения потенциала +0,5 В с изменением направления развертки потенциала на катодной части циклической вольтамперной кривой появляется четко выраженный катодный максимум (А) с потенциалом +0,03 В. Появление этого максимума обусловлено электровосстановлением сульфатных соединений меди (II). И как следствие этого, на катодных вольтамперных кривых величина тока максимума (А) (рисунок 1, кривая 2) заметно меньше аналогичного максимума для латунного электрода без фосфатной пленки (рисунок 1, кривая 1). Следует отметить, что в аналогичных условиях потенциал максимума (А) при наличие фосфатного покрытия на поверхности латунного электрода смещается в область более отрицательных потенциалов ($E = +0,01$ В).

Для установления влияния электрохимической активности фосфатных покрытий на латунном электроде при его анодной поляризации были получены циклические вольтамперные кривые, анодные потенциалы которых достигали соответственно значений $E = +0,1; +0,2; +0,3; +0,4; +0,5$ В с последующим фиксированием катодных вольтамперных кривых. На рисунке 2 приведена зависимость количества электричества катодного максимума (А) от величины анодного потенциала снятия циклических вольтамперных кривых на латунном электроде в отсутствии фосфатной пленки и при наличии фосфатной пленки.

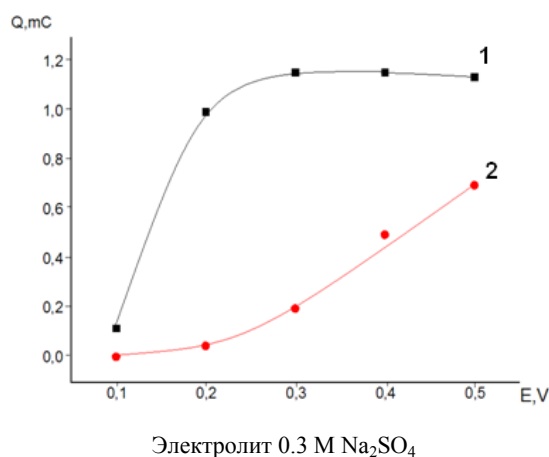


Рисунок 2 – Изменение количества электричества максимума (А) на латунном электроде в исходном состоянии (1) и с фосфатной пленкой (2) от величины анодного потенциала

Согласно рисунку 2 (кривая 1) на латунном электроде в отсутствии фосфатной пленки с ростом величины анодного потенциала от 0,1 до 0,3 В наблюдается увеличение максимума (А) на катодной части вольтамперных кривых. Дальнейший рост величины анодного потенциала не приводит к изменению количества электричества максимума (А). Отличительной особенностью латунного электрода, покрытого фосфатной пленкой (рисунок 2, кривая 2), является уменьшение количества электричества максимума (А), фиксируемого в катодной части вольтамперных кривых в интервале указанных значений анодного потенциала по сравнению с исходной поверхностью латунного электрода.

Исходя из полученных экспериментальных данных, представленных на рисунке 2, можно сделать вывод, что фосфатные покрытия на используемом латунном электроде обладают защитными свойствами, что приводит к торможению анодных процессов и соответственно к уменьшению величины тока катодного максимума (А). По мере увеличения величины анодного потенциала снятия циклических вольтамперных кривых наблюдается постепенный рост количества электричества максимума (А), что связано с уменьшением защитных свойств фосфатной пленки. Нельзя исключить, что в этих условиях увеличивается количество пор на поверхности фосфатной пленки, которые, таким образом, обеспечивают ионизацию латунного электрода.

Предложенный нами вольтамперометрический метод может быть использован для установления оптимального температурного и временного режимов формирования фосфатных покрытий на поверхности латунного образца. Нанесение фосфатных покрытий на поверхность латунного

электрода осуществляли из предлагаемого фосфатирующего раствора в интервале температур от 30 до 80 °С. После охлаждения латунного электрода с нанесенным на его поверхность фосфатным покрытием снимали циклические вольтамперные кривые в интервале потенциалов от -0,5 до +0,3 В на фоне 0,3 М Na₂SO₄ при 25 °С. На рисунке 3 приведена зависимость изменения количества электричества (в микрокулонах) для катодного максимума (А), которое расходуется на процесс электровосстановления продуктов ионизации латунного электрода с фосфатными покрытиями, нанесенными в диапазоне температур от 30 до 60 °С из используемого фосфатирующего раствора.

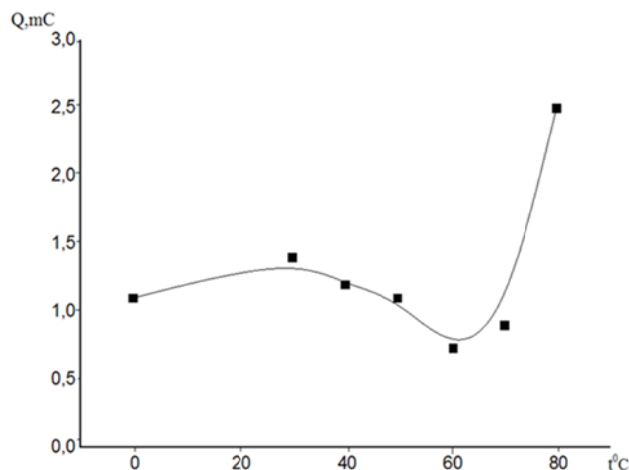


Рисунок 3 – Изменение количества электричества катодного максимума (А) на латунном электроде в 0,3 М Na₂SO₄ от температуры осаждения фосфатных пленок

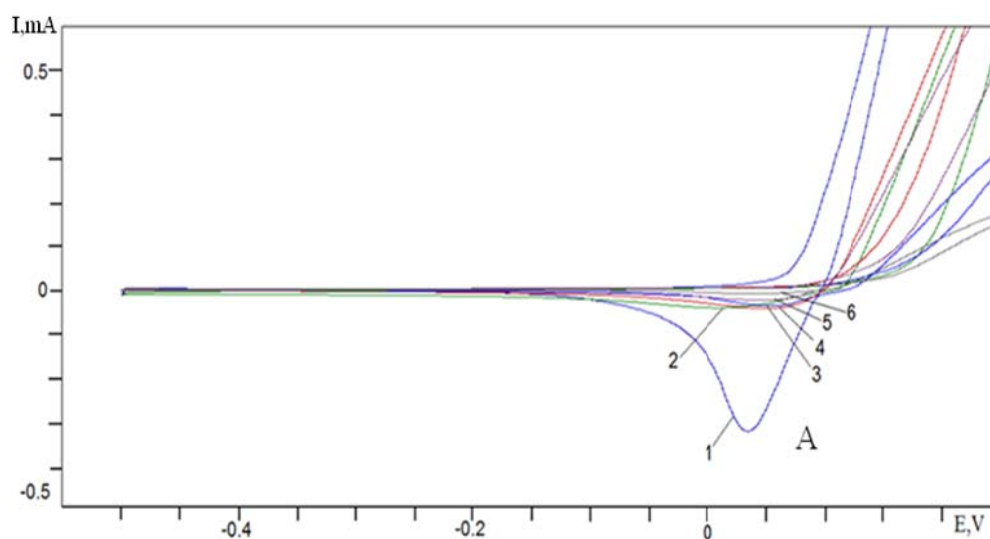
Из представленной зависимости следует, что количество электричества ($Q_{МК}$) для максимума (А) в интервале температур от 30 до 60 °С изменяется незначительно. Однако при более высокой температуре величина $Q_{МК}$ заметно возрастает.

Согласно полученным экспериментальным данным (рисунок 3) можно сделать вывод, что фосфатные покрытия на латунном электроде, полученные в интервале температур от 30 до 60 °С, обладают близкими защитными свойствами, тогда как фосфатные покрытия, полученные при температуре выше 60 °С такими свойствами не обладают.

Представляло интерес выяснить возможность использования циклической вольтамперометрии с целью определения оптимального времени, необходимого для формирования фосфатной пленки на поверхности латунного электрода в исследуемом фосфатирующем растворе. Определение временного параметра важно не только для процессов формирования качественных фосфатных покрытий с заданными защитными и физико-химическими свойствами, но и является наиболее экспрессным инструментальным методом его определения.

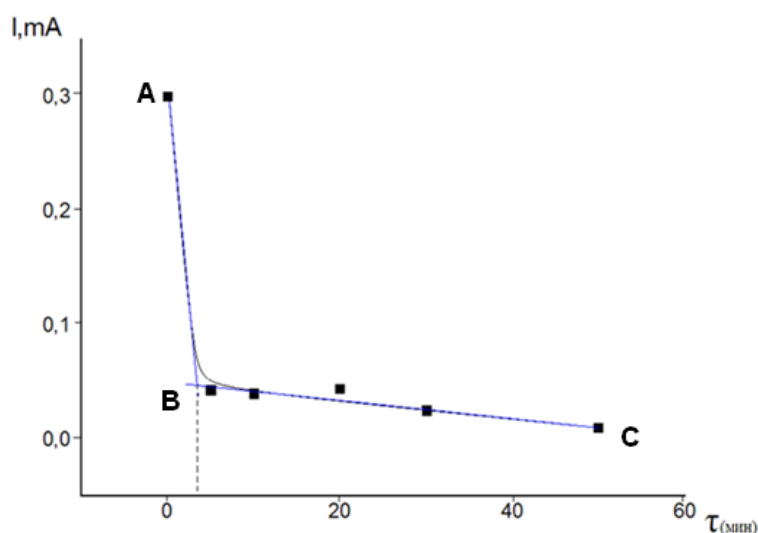
На рисунке 4 представлены циклические вольтамперные кривые, полученные из раствора 0,3 М Na₂SO₄ на латунном электроде с осажденной фосфатной пленкой при разном времени выдерживания в фосфатирующем растворе в интервале потенциалов от -0,5 В до +0,3 В. Осаждение фосфатной пленки проводили при температуре 60 °С и разном времени химического фосфатирования от 2 до 50 минут. Согласно рисунку 4 величина катодного тока на латунном электроде с фосфатным покрытием наиболее резко уменьшается при времени фосфатирования менее 5 минут. При более длительном процессе фосфатирования величина на максимума (А) изменяется незначительно.

Наиболее наглядно это проявляется на рисунке 5, на котором приведена зависимость изменения величины тока катодного максимума (А) от времени фосфатирования латунного электрода. Представленная на рисунке 5 зависимость позволяет точно определить время, необходимое для формирования фосфатной пленки на латунном электроде, которое может быть получено из определения точки пересечения отрезков АВ и ВС. Экстраполяция точки пересечения этих отрезков на временную ось позволяет определить оптимальное время фосфатирования.



Электролит 0.3 М Na_2SO_4 . Время выдерживания в фосфатном растворе (мин.): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 50

Рисунок 4 – Циклические вольтамперные кривые латунного электрода с фосфатными пленками, осажденными при различных времени выдерживания в фосфатном растворе



Электролит 0.3 М Na_2SO_4

Рисунок 5 – Влияние времени фосфатирования латунного электрода в фосфатном растворе на величину тока катодного максимума (А)

Аналогичный вывод был сделан из зависимости количества электричества ($Q_{\text{МК}}$) для максимума (А) от времени фосфатирования латунного электрода.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что для получения фосфатных покрытий на латунном электроде, обладающих защитными свойствами, оптимальное время фосфатирования составляет не более 5 минут. Дальнейшее увеличение времени фосфатирования хотя и приводит к увеличению толщины фосфатного покрытия, но оно не обладает более высокими защитными свойствами. Следует также отметить, что используемый вольтамперометрический метод для определения условий фосфатирования согласуется с экспериментальными данными по фосфатированию латунных образцов в растворах аналогичного состава [20].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Weng D., Wang R., Zhang G. Environmental impact of zinc phosphating in surface treatment of metals // *Metal Finishing*. – 1998. – Vol. 96, N 9 – P. 54-57.
- [2] Hao Y., Liu F., Han E., Anjum S., Xu G. The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 69, N 4. – P. 77-86.
- [3] Gabe D.R. Electropolishing of copper and copper-based alloys in ortho-phosphoric acid // *Corrosion Science*. – 1972. – Vol. 12, N 2 – P. 113-120.
- [4] Pourbaix M. Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice // *Corrosion Science*. – 1974. – Vol. 14, N 1. – P. 25-82.
- [5] Biegalska B., Śmieszek E. Coatings on non-ferrous metals – Al, Zn, Cu, Pb // *Progress in Organic Coatings*. – 1982. – Vol. 10, N 9 – P. 215-234.
- [6] Bibler J.W. Non-chrome-containing coatings for zinc and zinc alloys: environmentally friendly alternatives provide equal or better adhesion and corrosion resistance as conventional methods // *Metal Finishing*. – 2008. – Vol. 106, N 4. – P. 41-46.
- [7] D'Ans P., Degrez M. A strategy for the selection of multiple materials and processes fulfilling inherently incompatible functions: The case of successive surface treatments // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 276, N 8. – P. 349-359.
- [8] Pedrazzini C. Phosphating process. US Patent 5.597.465 Jan.28.1997 // *Metal Finishing*. – 1997. – Vol. 95, N 10. – P. 110.
- [9] Berry R. Anodic vs cathodes electro cleaning, plus surface activation and prepping brass parts for plating // *Metal Finishing*. – 2008. – Vol. 106, N 7-8. – P. 45.
- [10] Gadzhov L., Mantcheva R., Kanchev K. Corrosion-resistant and protective properties of amorphous nickel-phosphorous coatings // *Metal Finishing*. – 2007. – Vol. 105, N 6. – P. 33-70.
- [11] Munoz A.G., Shultze J.W. Effect of NO₂⁻ on the corrosion of Ni in phosphate solutions // *Electrochemical Acta*. – 2004. – Vol. 49, N 3. – P. 293-301.
- [12] Asthana R., Kumar A., Dahotre N.B. Coating and Surface Engineering // *Materials Processing and Manufacturing Science*. – 2006. – Vol. 65, N 5. – P. 313-395.
- [13] Mc Lay W., Reinhard F.P. Waste minimization and recovery technologies // *Metal Finishing*. – 2002. – Vol. 100, N 9. – P. 798-829.
- [14] Абрашов А. А., Чамашкина Н.Н., Юрьева Г.А., Григорян Н. С., Ваграмян Т.А. Совершенствование технологии нанесения фосфатных слоев. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2012 – Т. 20, № 4. - С.41-46.
- [15] Григорян Н.С., Абрашов А.А., Кулюшина Н.В., Ваграмян Т.А. Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 150 с.
- [16] Albalac R.J., Tadmor Z., Talmon G. Scanning electron microscopy studies of polymer melt depolarization // *Ultramicroscopy*. – 1987. – Vol. 23, N 1. – P. 234-235.
- [17] Kossoy E., Khoptiar Y., Cytermann C., Shemesh G. The use of SIMS in quality control and failure analysis of electro-deposited items inspected for hydrogen effect // *Corrosion science*. – 2008. – Vol. 50, N 5. – P. 1481-1491.
- [18] Акаева Т.К., Родин О.Н., Гунин В.В., Акаев О.П. Оптимизация режимов фосфатирования составами на основе фосфорной кислоты // «Вестник Костромского государственного университета им. Н. А. Некрасова». – 2014. – № 5. – С. 39-41.
- [19] ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 40 с.
- [20] Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.

REFERENCES

- [1] Weng D., Wang R., Zhang G. *Metal Finishing*, **1998**, 9, 54–57 (in Eng.).
- [2] Hao Y., Liu F., Han E., Anjum S., Xu G. *Corrosion Science*, **2013**, 4, 77–86 (in Eng.).
- [3] Gabe D.R. *Corrosion Science*, **1972**, 2, 113–120 (in Eng.).
- [4] Pourbaix M. *Corrosion Science*, **1974**, 1, 25–82 (in Eng.).
- [5] Biegalska B., Śmieszek E. *Progress in Organic Coatings*, **1982**, 9, 215–234 (in Eng.).
- [6] Bibler J.W. *Metal Finishing*, **2008**, 4, 41-46 (in Eng.).
- [7] D'Ans P., Degrez M. *Surface and Coatings Technology*, **2015**, 8, 349-359 (in Eng.).
- [8] Pedrazzini C. *Metal Finishing*, **1997**, 10, 110 (in Eng.).
- [9] Berry R. *Metal Finishing*, **2008**, 7-8, 45 (in Eng.).
- [10] Gadzhov L., Mantcheva R., Kanchev K. *Metal Finishing*, **2007**, 6, 33-70 (in Eng.).
- [11] Munoz A.G., Shultze J.W. *Electrochemical Acta*, **2004**, 3, 293-301 (in Eng.).

- [12] Asthana R., Kumar A., Dahotre N.B. *Materials Processing and Manufacturing Science*, **2006**, 5, 313-395.
- [13] Mc Lay W., Reinhard F.P. *Metal Finishing*, **2002**, 9, 798-829.
- [14] Abramov A.A., Chamkin N.N., Yuryeva G.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A. *Electroplating and drawing-surface treatment*, **2012**, 4, 41-46 (in Rus.).
- [15] Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Kulyushina N.V., Vagramyan T.A. Protective me-metallic and conversion coatings. Laboratory workshop. M.: D.I. Mendeleev RChTU, **2013**, 150 p. (in Russ.).
- [16] Albalac R.J., Tadmor Z., Talmon G. *Ultramicroscopy*, **1987**, 1, 234-235 (in Eng.).
- [17] Kossoy E., Khoptiar Y., Cytermann C., Shemesh G. *Corrosion science*, **2008**, 5, 1481-1491 (in Eng.).
- [18] Akayeva T.K. Rodin O.N., Gunin V.V., Akayev O.P. *Bulletin of the Nekrasov Kostroma University*, **2014**. 5. 39-41. (in Russ.).
- [19] GOST 9.302-88. Unified system of corrosion and aging. Cover me-metallic and non-metallic mineral. Control methods. M.: Publishing House of the standards, **1990**, 40 p. (in Russ.).
- [20] Belenky M., Ivanov A. F. Electrodeposition of metallic coatings. Directory. M.: Metallurgy, **1985**, 288 p. (in Russ.).

ФОСФАТТЫ БҮРКЕЛГЕН ЖЕЗ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ЦИКЛДІ ВОЛЬТАМПЕРЛІК ҚИСЫҚТАРЫ

В. Н. Стацок, Л. А. Фогель, А. Болд

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

Түйін сөздер: жез, фосфатты жабындылар, вольтамперлі қисықтар, электр мөлшері, қолайлы жағдайлары.

Аннотация. Өртүрлі қасиетке ие металдар мен қорытпаларға фосфатты жабындыларды қондырудың жағдайлары мен реакциялық қабілеттілігін анықтау үшін химиялық оптикалық және физика-химиялық әдістер кең қолданыс тапты. Электрохимиялық әдістердің ішінде потенциалдың уақытқа тәуелділігін өлшеуге негізделген әдіс анағұрлым кең таралған. Осы әдістің көмегімен зерттелетін үлгілерде фосфатты жабындылар түзілу уақытын анықтауға болады. Алайда, фосфаттау процесінің құбылысын қарастыруда хронопотенциометрлік әдіс жеткілікті ақпарат беретін әдіс болып саналмайды. Бұл жұмыста жез үлгілерінде фосфаттаушы ерітінділерден фосфатты жабындыларды қондырудың жағдайларын анықтау үшін циклді вольтамперометриялық-электрохимиялық әдісін қолданудың мүмкіндіктері қарастырылды. Ұсынылып отырған вольтамперометриялық әдіс 0,3 М Na₂SO₄ фонды электролитінде потенциалдардың кең аумағында дискілі жез электродтарының фосфатты жабынды болмаған кезде және фосфатты жабынды қондырылған кездегі иондану өнімдерінің электрототықсыздануының катодты максимумдарының тоғының шамасын (ток мөлшері) өлшеуге негізделген. Ұсынылған электрохимиялық әдісті қолдану арқылы циклді вольтамперлік қисықтарды түсіруге катодты потенциалдардың әсері, фосфатты қабыршықтар түзілуінің температурасы мен уақытының әсері анықталынды.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 136 – 142

UDC 631.5: 633.853.52.494

**ENVIRONMENTAL PROBLEMS OF APPLICATION
OF FERTILIZERS**

N. Sh. Suleimenova, S. M. Zharaspayeva

Kazakh National Agrarian University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: naziya44@gmail.com, sanzhar79@yandex.ru

Keywords: chemicals in agriculture, environmental problems, soil pollution, resource-saving technology, fertilizers, soybeans.

Abstract. This article highlights the results of the study of environmental problems such as soil contamination in the application of fertilizers and efficiency of resource-saving technology of soybean cultivation with elements of intensification of agriculture is the optimum rate of fertilizer in increasing the productivity of agro-ecosystems.

The authors highlighted that, firstly, the use of mineral fertilizers is the effective technique to preserve and improve soil fertility, yield crop growth and maintain a favorable phytosanitary condition of agroecosystems. And secondly, in the environmental assessment of the effects of application of chemicals agriculture should take into account changes in soil, groundwater, air and living organisms under the influence of fertilizers. Since this leads to a decrease in product quality, improvement in its content, and residual amounts of nitrate fertilizers.

Substantiated environmental problems of use of fertilizers in the cultivation of major crops – soya in the conditions of the southeast of Kazakhstan. Optimal parameters of elements of resource-saving technologies aimed at improving the environment and improving the efficiency of agriculture chemicalization also revealed violations of the ecological balance of the agro-ecosystem and developed.

In determining environmental impacts chemicalization agriculture under specific conditions and for a study of environmental problems chemicalization agriculture authors studied the ways of rational use bioenergicheskogo potential agro-ecosystems, and soil pollution with heavy metals in the application of fertilizers and effective resource cultivation technology with (elements intensive technology) optimal standards of mineral fertilizers increasing the productivity of soybean agroecosystems.

Thus, the article proved that mineral fertilizers in optimal standards are one of the main factors of stabilization of the ecological condition of the soil, to increase productivity of soybean plants at resource-saving technologies of cultivation in irrigated south-east of Kazakhstan.

Introduction. To date world experience of agricultural development indicates that the use of chemicals in agriculture is one of the main ways of its intensification, the key to improving the productivity of arable land, labor productivity, thus improving the economic situation in the sector of agricultural production [1, 2].

The most efficient way to conserve and enhance soil fertility, increase crop yields and maintain a favorable phytosanitary condition of agroecosystems is the application of chemical fertilizers and pesticides. However, along with the positive effects should recognize the negative impact of application of chemicals on the environment in agriculture [3-5]. These negative changes in the agroecosystem are the result of processes of imbalances and excessive impact on the environment with an inhibitory effect on agrophytocenoses and soil.

The soil cover is more exposed to contamination, degradation and destruction, as all processes in agro-ecosystems associated with transformation, accumulation and migration of substances in the soil. Soil is a filter incoming toxins, and the most important factor in their transformation. When assessing the impact of environmental chemicalization agriculture should take into account changes in soil,

groundwater, air and living organisms under the influence of soil application of fertilizers and pesticides ameliorants, and under the influence of growing crops. This leads to a reduction in the quality of products, increase its content of nitrates and pesticide residues [6].

Ultimately, the environmental violations results in economic losses due to the lower productivity of arable land and lower efficiency of invested funds chemicals in agriculture [7, 8]. That is, there are opportunity costs as additional costs for the preservation of agricultural products, soil fertility, to their treatment, to clean air, water conservation public health. Despite the violation of environmental and economic balance in the agroecosystem, there is widespread use of chemicals without considering environmental factors.

In this connection, it is necessary to justify the environmental aspects of use of fertilizers in the cultivation of staple crops – soybeans in a south-east of Kazakhstan. Also identify the ecological imbalance agro-ecosystems and to develop the optimum parameters of the elements of resource technology aimed at improving the environment and improving the efficiency of agriculture chemicalization.

Materials and methods Sampling area. The object of research is a unique culture-soybean (cultivar Eureka), short – rotation shift of crop rotation.

As a control in the experiments served as the traditional technology of soybean cultivation in accordance with the recommendations of the farming systems Almaty region [9, 10]. Field experiments and experimental studies conducted by conventional classical methods: experiments and observations. Methodical withstand all the requirements for the procedure of bookmarks and field experiments conducted by B. A. Dospehov (1985) and according to the guidelines of Boiko A. T. and Karyagin Y. G. «Vita»OJSV [11, 12]. Biometric and phenological observations were carried out in accordance with the recommendations of the Institute of field crop and vegetable production, and techniques STATE crops – growing of cereals, legumes and oilseeds [13, 14, 15].

The experimental materials processed by variance, correlation and regression analysis by Dospehov B.A., and analysis of Novikov A. M., Novikov D. A. [11, 16].

To determine the content of heavy metals in the soil was used atomic absorption spectrophotometer Shimadzu AA7000, with hollow cathode lamps made of the elements Fe, Zn, Cu, Pb, K. For the sample preparation method study of RD 52.18.286-91 [17] was used, the comprising treating the samples in a microwave "Minotaur 2" PU 12-2009.

Sample collection and preparation. The results of research. In determining environmental impacts and economic evaluation of application of chemicals in agriculture specific conditions we studied ways of rational use of bioenergetics potential of agro-ecosystems. To justify the environmental dimension of agriculture chemicalization we studied soil pollution with heavy metals in the use of fertilizers and resource-efficiency cultivation technology with elements of intensive technology as the optimal rate of fertilizer in increasing the productivity of agro-ecosystems [18].

According to domestic and foreign researches the use of fertilizers and increase crop yields are directly dependent [19, 20]. With low fertilizer use, and vice versa in the case of excess of applications, there are environmental problems with a concomitant deterioration in the economic situation of the local and global. In case of imbalance of nutrients in the soil plants reduce its productivity and crop quality. Similarly actions appear redundant rules apply fertilizer.

Fertilizers applied to soil enter into complex interactions with her and their fate depends on its chemical and physical properties. The soil, as a component of the biosphere is rather specific, since it stands as a buffer that controls the transfer of chemical elements and compounds.

The disadvantage of many of fertilizers can be attributed to the presence of heavy metals (cadmium, lead, nickel, etc.). The most contaminated with heavy metals phosphorus and complex fertilizers. The use of phosphate and complex fertilizers leads to environmental pollution compounds of fluorine, arsenic. Into the soil soluble phosphate fertilizers, in considerable extent absorbed by the soil and become inaccessible to plants and do not move in the soil profile. It was found that the first culture use of phosphate fertilizers only 10–30% P₂O₅, and the rest amount remains in the soil and undergoes various transformations.

In the context of our research cropping was carried out with intensive technology, which used higher doses of mineral fertilizers. A striking example can serve N₆₀R₁₈₀K₉₀ recommended rates of mineral fertilizers for crops of soybeans one of the largest agricultural enterprises - JSC "Vita" located on the south-east of Kazakhstan and engaged in the cultivation of this valuable legumes, while oilseeds. During

the comparative assessment of the studied doses of mineral fertilizers were used ammonium sulfate, superphosphate and muriate of potash.

Ammonium sulfate ((NH₄)₂SO₄) – average salt of sulfuric acid contains 21% nitrogen and 24% sulfur. From the entered norm of fertilizers plants assimilate cation NH₄ + ammonium sulfate is much more intense than the anion SO₄ - as the nitrogen the plants need a much larger amount than sulfur. This process is accompanied by the destruction of the soil contained in the basic compound that increases the acidity, especially with long-term use of ammonium sulfate to the same sites. Thus, ammonium sulphate is a representative of physiologically acidic fertilizers.

In the context of our research meadow-chestnut soil is sufficiently alkaline medium, so ammonium sulfate, which has an acidic environment, is considered the most optimal type of nitrogen fertilizer.

In the composition of ammonium sulfate from heavy metals contained cadmium not more than 0.5 mg/kg (at MPCwa 0.01/0.005 mg/m³), cobalt – 5.0 mg/kg (0.05/0.01 mg/m³), arsenic not more than 2.0 mg/kg (0.04/0.01 mg/m³), nickel not more than 4.0 mg/kg (0.05 mg/m³), lead is not more than 32 mg/kg (0.01/0.005 mg/m³), copper is not more than 33 mg/kg (1/05 mg/m³).

Simple superphosphate (Ca(H₂PO₄)₂) – is a highly effective granular phosphorus fertilizer. It is made from phosphate rock, sulfuric acid and phosphoric acid and ammonia. It is used for the core, pre-plant, at planting and fertilizing all crops in all types of soil. The heavy metals are contained in the following ranges: lead (Pb) not more than 20 mg/kg, cadmium (Cd) – not more than 0.5 mg/kg, arsenic (As) not more than 2 mg/kg, chromium (Cr 6+) – not more than 6 mg/kg.

It is well known that in the year of fertilizer application plants use about 30–50%, the rest remains in the soil as the aftereffect of fertilizers [19, 20]. It is therefore necessary to monitor the levels of HM.

Given the foregoing, we carried out a comparative assessment of the impact of the application of the four variants of the mineral fertilizers in conventional and resource-saving technologies of cultivation of soy on the content of heavy metals. In the traditional technology of cultivation of soy is studied as a control variant without fertilizers and N₆₀P₁₈₀K₉₀ as recommended dose for area studies.

When use of resource-saving technologies of cultivation of soybean - phosphorus fertilization normal P₆₀K₃₀, and full N₃₀P₆₀K₃₀. According to the research content of heavy metals in the 0–20 cm soil layer was different in exploring options (table).

Soil contamination by heavy metals in the use of mineral fertilizers, depending on the technology of cultivation of soy

Heavy metals	Traditional technology		Resource saving technology		MAC level, mg/k
	Without fertilizers	N ₆₀ P ₁₈₀ K ₉₀	P ₆₀ K ₃₀	N ₃₀ P ₆₀ K ₃₀	
Cr	0, 58	2,78	0,54	0,62	6,0
Pb	0,49	2.34	0,514	0,539	6,0
Zn	0,422	0,46	0,377	0,462	23,0
Cu	0,123	0,37	0,125	0,209	3,0
Cd	0,049	1,18	0,62	0,85	20,0

In conventional technology without application of mineral fertilizers the soil is low in virtually all elements of heavy metal in particular copper – 0.123 mg/kg and zinc – 0.422 mg \ kg, respectively, 24.4 and 54.5 times lower than the MAC (3.0 and 23.0 mg/kg). There is a tendency to increase a content of heavy metals [21] in the cases of mineral fertilizers in the resource-saving technologies. Also, a significant increase in the concentration of heavy metals in application of N₆₀P₁₈₀K₉₀ – recommended dose for area studies. When making a long-term dose of fertilizer in the Cr content 0-10sm layer increases from 0.58 to 2.78 mg/kg soil.

By the nature of the accumulation of heavy metals in the meadow brown soil under crops of soybeans should be noted that the Pb content ranged from 0.49 to 2.34 mg/kg, Zn – 0,422–0,46 mg/kg Cu changed within 0,123–0,37 mg/kg, Cd – 0,049–1,18 mg/kg of soil and was significantly lower at 17.6 MPC, respectively; 50.0; 8.1; 16.9 times.

Thus, the content of heavy metals in the soil in conventional technology formed a number in descending order: Cr>Pb>Zn>Cu>Cd. A different picture emerges from a mineral fertilizers with a rather

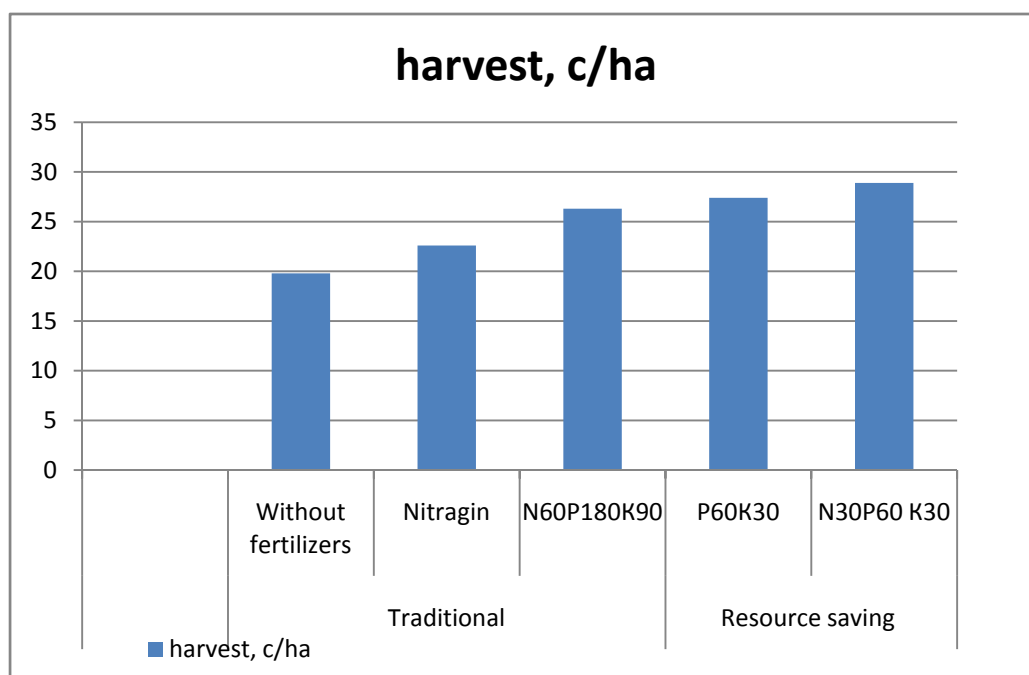
exaggerated doses ($N_{60}P_{180}K_{90}$), where the number of contents heavy metals looks as follows $Cr > Pb > Cd > Zn > Cu$.

In the distribution of Cd in the soil profile was observed following law-dimensionality. The largest number of Cd observed in the arable horizon (0,62–0,85 mg/kg) on a variant using $P_{60}K_{30}$ and a complete set of mineral fertilizers – $N_{30}P_{60}K_{30}$ at soil safeflat cut tillage.

The highest content of Cr - 0,54-0,62 mg / kg in applications of fertilizers ($P_{60}K_{30}$ and $N_{30}P_{60}K_{30}$) for resource-saving technology is much lower than the MPC level (ie, 11.1 and 9.7 times). In this embodiment, the Cd content was more inflated and 0.62 and 0.82 mg/kg, they were below the MPC level in 32.2 and 23.5 times. It should be noted that the content in the soil of mobile forms of heavy metals in the fastest time. Reasons for changes may be different in most cases agefluctuations are explained by changes in the plants, in the intensity of absorption of chemical elements.

Thus, scientifically based application of fertilizers in the cultivation of soybeans does not lead to the accumulation of heavy metals in the topsoil. When environmental conditions of resource-saving technology for soil cultivation of soybeans is optimized, where the content is much lower heavy metals MPC level 9,7–11,1 times for Cr, Pb 17.6 times, Zn 50.0 times, 8.1 Cu and Cd 16.9 times. It is proved that an alternative technology in the application of mineral fertilizers in the dose $P_{60}K_{30}$ and $N_{30}P_{60}K_{30}$ provides an environmentally safe ecosystem of soybean cultivation with the subsequent improvement in the nutrient regime of the soil and increase crop productivity.

Soybean yields under control with conventional technology without fertilizers is only 19,8 c/ha. Against this background, when soybean seeds were treated before sowing nitragin, soybean yields increased by 2.8 c/ ha. (figure).



Soybean yields, depending on the application of mineral fertilizers, kg/ha

Application nitragin has on symbiotic activity, increases the number and weight of nodules on the roots of soybean plants that improve nitrogen nutrition of crops. Soybean responds well to make phosphate fertilizers, especially against the background of low levels of available phosphorus in the soil, in our case studies.

When resource-saving technology of phosphorus fertilization on the background of seed treatment nitragin soybean yields increased from 19,8 to 27,4–28,9 c/ha.

Full fertilization $N_{30}P_{60}K_{30}$ for the study of resource-saving technologies has contributed to a further increase, ie, yield increase of 9.1 c/ha.

Thus, it is proved that fertilizers are major factor in the stabilization of the ecological condition of the soil, to increase productivity of soybean plants in the resource-saving technologies of cultivation under irrigation in the southeast of Kazakhstan.

Conclusion. Established optimal standards ($P_{60}K_{30}$ and $N_{30}P_{60}K_{30}$) of fertilizers allow to reveal hidden forms of violations of ecosystem resilience in comparison with the traditional technology of soybean cultivation in the inflated standards $N_{60}P_{180}K_{90}$ prolonged use. When making this recommended dose observed increase in the content of heavy metals, where Cr content 0-10 sm layer increased significantly from 0, 58 mg/kg to 2,78 mg/kg soil. In the context of the south-east of Kazakhstan prolonged use of excessive regulations $N_{60}P_{180}K_{90}$ disturbs the stability of the agro-ecosystem, which increases the level of soil contamination with heavy metals, disrupted ecological condition agrophytocenosis and reduced productivity of crops to 13,1%.

REFERENCES

- [1] V.A.Chernikov, Alexakhin P.M., AV Golubev and others. Agroecology / V.A.Chernikov, P.M. Alexakhin, A.B. Golubev, etc.; Ed. V.A.Chernikov, A.I.Chekeresa.M.: Kolos, 2000. - 536 p.
- [2] The new sectorial program for the development of agro-industrial complex for 2013-2020 "Agribusiness 2020" RK agribusiness (the official online resource of the Ministry of Agriculture)
- [3] Maksakovskii V.P. The global food problem and its geographical aspects // Geography. - 2002.
- [4] Chemisation agriculture, the most important factor of intensive development for Agricultural Production. Source: <http://www.activestudy.info/chemization-agriculture/>
- [5] Fedorov L.A., Yablokov A.V.-Toxic Pesticides impact on the biosphere and man, Moscow, "Science", 1999 - 742 p.
- [6] I.G.Yulushev "Soil and agrochemical bases of adaptive-landscape systems of agriculture VKZP organization.Grif UMO universities in Russia", Ed.: "Academic Project", 2005
- [7] Kaledin A.P., Abdullah Zadeh E.G., Dēzhkin V. V. Ecological and economic problems of agriculture, in the book. Ecological and economic aspects of modern wildlife - M.: MGOOIR 2011, -S.157-166
- [8] Rubanov I.N. Types of sustainable development and use of chemicals in agriculture in foreign countries. – ABSTRACT Ph.D., M, 2004 -26 p.
- [9] System of Agriculture Almaty region - References - Almaty LLP "NurlyAlem", 2005
- [10] Alisheva K. Kazakhstan's natural resources, their use and protection. Soil resources and its protection // Ekologiya-Almaty HAS, 2006. - With .64-105.
- [11] Dospheov B.A. Methods of field experience / BA Armor. - M.: Agropromizdat, 1985. - 351 with
- [12] Methodical guidelines. Soy is high-protein crops / AT Boyko, Karyagin YU.G.- Almaty JSC «Vita», 2004g.-18p.
- [13] The phenological observations were carried out in the morning. Soy. Terms and recommendations for growing // Institute of Field and Vegetable-duction - Novi Sad: "Soy protein." G.Bechev, 2001. 2p.
- [14] Methods of the State Variety Testing crop Issue 2nd / Grains, legumes, corn and forage crops / - M.:Kolos, 1971g.- 239 p.
- [15] Structural analysis. Korsakov N.I.,Makasheva A.D.,Adamov O.P., Methods of studying the collection of legumes and oilseeds cultural.: A WRI, 1968. - 175S
- [16] Novikov A.M, Novikov D.A., methodology of scientific research. - M.: LIBROKOM. 2010 - 280 p.
- [17] RD 52.18.286-91 method for measuring the mass fraction of water-soluble forms of metals (copper, lead, zinc, nickel, cadmium, cobalt, chromium, manganese) in soil samples by atomic absorption analysis / USSR State Committee for Hydrometeorology, Moscow 1991- 47p.
- [18] Suleimenov, N., M. Filipova, Dobrinov B. Environmental and economic problems of nature in the chemicals used in agriculture, Science of Labor at the University of Rousse, Bulgaria - 2013, Volume 52, Series 1.2 - 150-154 p.
- [19] Developing national phosphorus balance for agriculture in Ireland. Environmental Protection Agency, 2001. - 446 p.
- [20] Mineev V.G. Accumulation of heavy metals in the soil and their arrival at the plant in the long-term experience in agrochemical / VG Mineev, NF Homo nova // Reports of the Russian Agricultural Academy. -1993. - # 6.20-22 p.
- [21] Gamzikov G.P., Shott P.R., Litvintsev P.A. Productivity of soybean, depending on the source of nitrogen nutrition // Sib. known, agricultural science. 2007. №7. P 21-28.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Черников В.А., Алексахин Р.М., Голубев А.В. и др. Агроэкология / Под ред. В. А. Черникова, А.И. Чекереса. – М.: Колос, 2000. – 536 с. ил. 2.
- [2] Новая отраслевая Программа по развитию агропромышленного комплекса на 2013–2020 годы «Агробизнес-2020» АПК РК (официальный интернет ресурс МСХ РК).
- [3] Максаковский В.П. Глобальная продовольственная проблема и ее географические аспекты // География. – 2002.
- [4] Химизация земледелия – важнейший фактор интенсивного развития сельскохозяйственного производства.

- [5] Федоров Л.А., Яблоков А.В. Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку. – М.: Наука, 1999, – 742 с.
- [6] Юлушев И.Г. Почвенно-агрохимические основы адаптивно-ландшафтной организации систем земледелия ВКЗП. Гриф УМО ВУЗов России. – Изд.: "Академический проект", 2005.
- [7] Каледин А.П., Абдулла-Заде Э.Г., Дёжкин В.В. Эколого-экономические проблемы АПК // В кн. Эколого-экономические аспекты современного природопользования. – М.: МГООиР, 2011. – С. 157-166.
- [8] Рубанов И.Н. Типы устойчивого развития и химизация сельского хозяйства в зарубежных странах: Автореф. к.г.н. – М., 2004. – 26 с.; Максаковский В.П. Глобальная продовольственная проблема и ее географические аспекты // География. – 2002. – № 19.
- [9] Система ведения сельского хозяйства Алматинской области. Рекомендации. – Алматы: ТОО «Нурлы Алем», 2005.
- [10] Алишева К. Природные ресурсы Казахстана, их использование и охрана. Почвенные ресурсы и их охрана // Экология. – Алматы: HAS, 2006. – С. 64-105.
- [11] Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. – М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.
- [12] Бойко А.Т., Карягин Ю.Г. Методические Рекомендации. Соя высокобелковая культура. – Алматы: ОАО «Vita», 2004. – 18 с.
- [13] Бечей Г. Фенологические наблюдения проводился в первой половине дня. Сои. Общие положения и рекомендации по выращиванию // Институт полеводства и овощеводства. – Г. Новый Сад: «Соя протеин», 2001. – 20 с.
- [14] Методика (1971) Государственного Сортоиспытания сельскохозяйственных культур Вып. 2-й. Зерновые, зернобобовые, кукуруза и кормовые культуры. – М.: Колос, 1971. – 239 с.
- [15] Корсаков Н.И., Макашева Р.Х., Адамова О.П. Структурный анализ. Методика изучения коллекции зернобобовых и масличных культур. – Л.: ВИР, 1968. – 175 с.
- [16] Новикова А.М., Новикова Д.А. Методология научного исследования. – М.: Либроком. 2010. – 280 с.
- [17] РД 52.18.286-91 Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом / Государственный комитет СССР по гидрометеорологии. – М., 1991. – 47 с.
- [18] Сулейменова Н., Филипова М., Добринов В. Экологические и экономические проблемы природопользования при химизации сельского хозяйства, Научни трудове на Русенския университет. – Болгария, 2013. –Т. 52, серия 1.2. – С. 150-154.
- [19] Developing national phosphorus balance for agriculture in Ireland. Environmental Protection Agency, 2001. – 446 p.
- [20] Минеев Г.В., Большева Т.Н. Современные тенденции в изменении плодородия почв России // Ж. Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева. – 2005. – Т. XLIX, № 3. – С. 5-10.
- [21] Гамзиков Г.П., Шотт П.Р., Литвинцев П.А. Продуктивность сои в зависимости от источников азотного питания // Сиб. вестн. с.-х. науки. – 2007. – № 7. – С. 21-28.

МИНЕРАЛДЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ҚОЛДАНУДЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ПРОБЛЕМАЛАРЫ

Н. Ш. Сулейменова, С. М. Жараспаева

Қазақ ұлттық аграрлық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: егіншілікті химияландыру, экологиялық проблемелар, минералды тыңайтқыштар, топырақтың ластануы, ресурсүнемдеу технологиясы, майбұршақ.

Аннотация. Мақалада минералды тыңайтқыштар қолданғандағы топырақтың ластануы сияқты экологиялық проблемалар және минералды тыңайтқыштардың оптималды нормаларын қолдана отырып соя өсірудегі ресурсүнемдеу технологиясының агроэкожүйесі өнімділігін арттырудағы тиімділігін зерттеу нәтижелері көрсетілген.

Авторлар біріншіден минералды тыңайтқыштар қолдану топырақтың құнарлылығын арттыру, ауылшаруашылық дақылдарының өнімділігін көтеру және агроэкожүйенің қолайлы фитосанитарлық жағдайын сақтау үшін тиімді тәсіл екенін, екіншіден егіншілікті химиялық өңдеуді экологиялық бағалау жағдайында минералдық тыңайтқыштар әсерінен топырақтың, жерасты суларының, ауаның және тірі организмдердің өзгеріске ұшырайтынын ескеру керек деп атап өтеді.

Қазақстанның оңтүстік шығыс аймағында көрнекі дақыл – сояны – өсіруде минералды тыңайтқыштар қолданудың экологиялық проблемелары анықталған. Сондай-ақ агроэкожүйенің экологиялық тепе-теңдігі бұзылуы айқындалып, экологиялық жағдайды жақсартуға және егіншілікті химияландыру тиімділігін арттыруға бағытталған ресурсүнемдеу технологиясы элементтерінің оптималды параметрлері жасалды.

Егіншілікті химияландырудың нақты жағдайдағы экологиялық салдарын анықтау және экологиялық проблемаларды дәлелдеу үшін авторлар агроэкожүйенің биоэнергетикалық потенциалын рационалды пайдалану жолдарын, сондай-ақ минералды тыңайтқыштарды қолданғанда топырақтың ауыр металдармен

ластануын және ресурснөмдеу технологиясынын агроэкожүйе өнімділігін арттырудағы тиімділігі қарастырылған.

Мақалада минералды тыңайтқыштар оптималды нормада пайдаланылған жағдайда топырақтың экологиялық жағдайын тұрақтандыруда басты фактор болады деп дәлелдейді, ол өз кезегінде Қазақстан оңтүстік шығыс жағдайында ресурснөмдеу технологиясын қолдана отырып өнімділікті көтеруді қамтамасыз етеді.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Н. Ш. Сулейменова, С. М. Жараспаева

Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: химизация земледелия, экологические проблемы, минеральные удобрения, загрязнение почвы, ресурсосберегающая технология, соя.

Аннотация. В статье освещены результаты изучения экологической проблемы, как загрязнение почвы при применении минеральных удобрений и эффективность ресурсосберегающей технологии возделывания сои с оптимальными нормами минеральных удобрений в повышении продуктивности агроэкосистемы.

Авторами выделяются, что, во-первых, применение минеральных удобрений – эффективный прием для сохранения и повышения плодородия почвы, роста урожайности сельскохозяйственных культур и поддержания благоприятного фитосанитарного состояния агроэкосистем. И во вторых при экологической оценке последствий химизации земледелия следует учитывать изменение почв, грунтовых вод, воздуха, живых организмов под воздействием удобрений. Так как это приводит к снижению качества продукции, повышению содержания в ней нитратов и остаточных количеств минеральных удобрений.

Обоснованы экологические проблемы применения удобрений при возделывании ведущей культуры – сои в условиях юго-востока Казахстана. Также выявлены нарушения экологического равновесия агроэкосистемы и разработаны оптимальные параметры элементов ресурсосберегающей технологии направленной на улучшение экологической ситуации и повышение эффективности химизации земледелия.

При определении экологических последствий химизации земледелия в конкретных условиях и для обоснования экологической проблемы химизации земледелия авторы изучали пути рационального использования биоэнергетического потенциала агроэкосистемы, также загрязнение почвы тяжелыми металлами при применении минеральных удобрений и эффективность ресурсосберегающей технологии возделывания с (элементами интенсивной технологии) оптимальными нормами минеральных удобрений в повышении продуктивности агроэкосистемы сои.

Таким образом, в статье доказано, что минеральные удобрения при оптимальных нормах являются одним из главных факторов стабилизации экологического состояния почвы, обеспечивающие повышение продуктивности растений сои при ресурсосберегающей технологии возделывания в условиях орошения юго-востока Казахстана.

Поступила 14.03.2016г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 143 – 148

**MODELING OF SOLID BODIES SOLUTION PROCESS USING
CELLULAR AUTOMATA****S. I. Ivanov¹, B. Khussain², I. A. Tiptsova¹, P. U. Tsigankov¹, N. V. Menshutina¹**¹D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,²D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: b.khusain@ifce.kz

Abstract. Today the critical task of science and industry is to obtain new materials with desired properties for the aerospace industry, military industrial complex, pharmaceuticals, construction and other fields. Receiving of new materials is always connected with a large number of experimental investigations and, as a consequence, large labor costs and power consumption. In this work the mathematical model of cellular automata with varied size of cells is presented. The comparison with the previous mathematical model developed by composite authors has been made.

Looking for compositions of new materials with a definite structure and specific physicochemical properties, an important task is the development of mathematical and computer models and their implementation with the use of high-performance parallel computing that will reduce the scope of experimental investigations. The current generation of computers allows to execute the mathematical modeling of various processes at different levels: nano-, micro- and meso-level. Mathematical and computer modeling makes it possible to determine the search area for compositions of developed materials, which considerably reduces the cost and speeds up the development process.

In this work a new mathematical model based on cellular automata with varied size of cells will be presented.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ****С. И. Иванов¹, Б. Хусайн², И. А. Типцова¹, П. Ю. Цыганков¹, Н. В. Меньшутина¹**¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия²АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан,

Аннотация. На сегодняшний день актуальной задачей науки и промышленности является получение новых материалов с заданными свойствами для аэрокосмической отрасли, военно-промышленного комплекса, фармацевтики, строительства и других сфер. Получение новых материалов всегда связано с большим количеством экспериментальных исследований и, как следствие, с большими трудо- и энергозатратами. В работе представлена математическая модели клеточного автомата с изменяющимся размером клеток. Приведено сравнение с предыдущей математической моделью, разработанной авторским коллективом.

В поиске составов новых материалов, обладающих определенной структурой и определенными физико-химическими свойствами, важной задачей является разработка математических и компьютерных моделей и реализация их с использованием высокопроизводительных параллельных вычислений, что позволит резко сократить объем экспериментальных исследований. Современное поколение компьютеров позволяет проводить математическое моделирование различных процессов на разных уровнях: нано-, микро- и мезоуровне. Математическое и компьютерное моделирование дает возможность определить область поиска для составов разрабатываемых материалов, что значительно ускоряет и удешевляет сам процесс разработки.

В работе будет представлена новая математическая модель на основе клеточных автоматов с изменяющимися размерами клеток.

Математическая модель процесса растворения. На сегодняшний день существует несколько моделей описания процесса растворения твердых тел. Наибольшее распространение получили модели на основе клеточных автоматов. Во всех ранее известных клеточно-автоматных моделях растворения клетки имеют фиксированный размер, что накладывает некоторые ограничения на модель. Предлагаемая модель растворения твердых тел на основе клеточных автоматов с изменяющимися размерами клеток позволяет избежать недостатков предыдущих моделей

В математической модели приняты следующие допущения:

- 1) система представляет собой совокупность клеток;
- 2) поле имеет открытые границы, вещество удаляется из граничных клеток на каждой итерации;
- 3) каждая клетка имеет три характеристики: тип вещества, количество вещества и агрегатное состояние (твердое, жидкость);
- 4) расчет процессов ведется итеративно (на каждой итерации процессы растворения и диффузии вещества происходят в один промежуток времени);

Модель процесса растворения описывается следующим уравнением:

$$\frac{dc}{dt} = D * F * (C_i - C_j)$$

где D – коэффициент диффузии, F – площадь поверхности контакта взаимодействующих клеток, C_i, C_j – концентрации в i -ой и j -ой ячейках.

Далее приводятся возможные состояния клеток в клеточном автомате. Слева указано начальное состояние, справа – изменение состояние клетки, относительно которой.

Во всех парах клеток жидкость – твердое вещество происходит смещение их границы в сторону клетки с твердым веществом, при этом происходит перенос вещества из твердого состояния в жидкость, т.е. в клетке с состоянием «твердое» количество вещества уменьшается, а в клетках в состоянии «жидкость» количество растворяемого вещества увеличивается. На рисунке 1 клетка с твердым веществом с четырех сторон окружена клетками с жидкостью, следовательно, со всех ее сторон происходит смещение границ клеток жидкость-твердое вещество и она уменьшается в размерах.

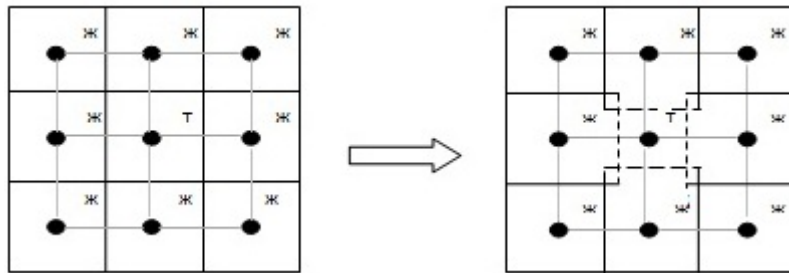


Рисунок 1 – Клетка с твердым веществом со всех сторон окружена клетками с жидкостью

На рисунке 2 клетка с твердым веществом окружена тремя клетками с жидкостью и клеткой с твердым веществом, следовательно, только с трех сторон граница клеток жидкость-твердое вещество будет смещаться в ее сторону.

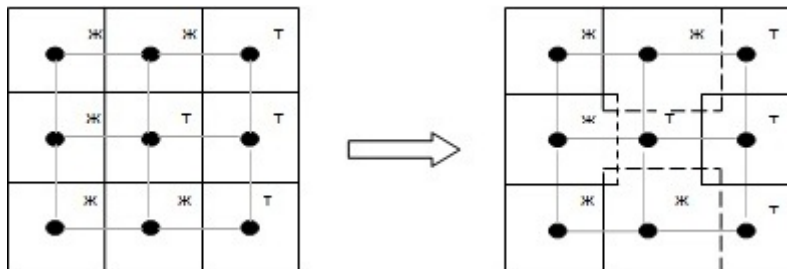


Рисунок 2 – Клетка с твердым веществом с трех сторон окружена клетками с жидкостью

На рисунке 3 клетка с твердым веществом граничит с двумя клетками с жидкостью, поэтому смещение границы клеток жидкость-твердое вещество только с двух сторон.

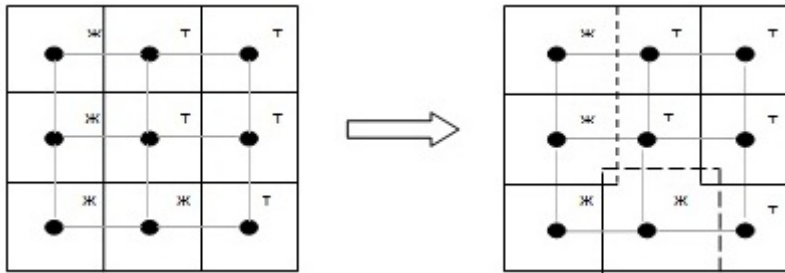


Рисунок 3 – Клетка с твердым веществом с двух сторон окружена клетками с жидкостью

На рисунке 4 клетка с твердым веществом с левой стороны имеет границу с клеткой с жидкостью, поэтому происходит смещение границы только между этими клетками.

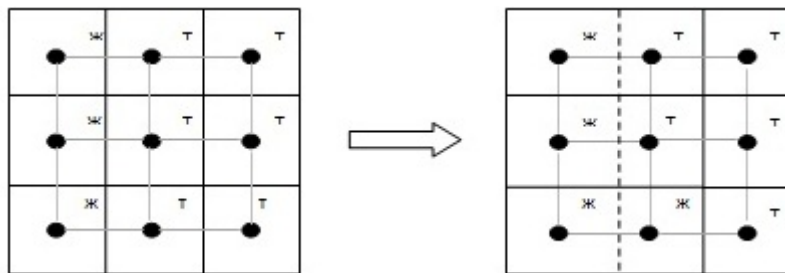
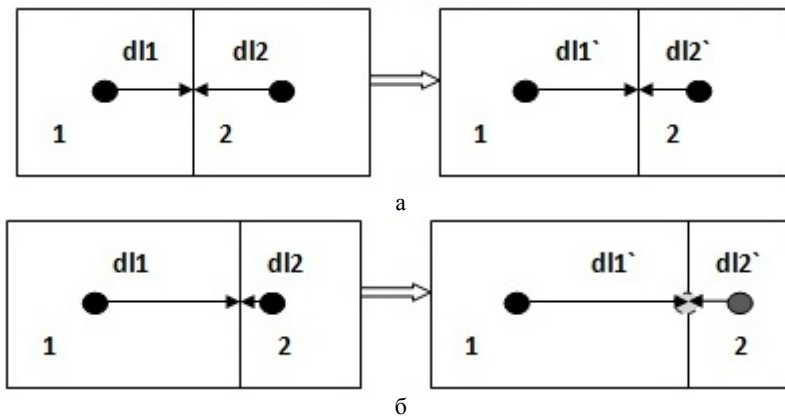


Рисунок 4 – Клетка с твердым веществом с одной стороны окружена клеткой с жидкостью

Расчет процесса растворения производится следующим образом. В качестве входных параметров задается линейный размер поля – N клеток и максимальное содержание каждого вещества в объеме клетки.

В процессе растворения из клеток с твердым веществом вещество переходит в клетки с жидкостью, следовательно, объем вещества в клетках изменяется. На этом основании можно считать, что изменяется и расстояние между клетками. Во всех парах клеток «жидкость-твердое» их границы смещаются в сторону клетки с твердым.

На рисунке 5 представлено взаимодействие между двумя соседними клетками. В случае а) видно изменение расстояния между клетками и смещение границы в сторону клетки с твердым веществом. В случае б) происходит «смещение центра» – когда из клетки 2 вещество переходит в клетку 1, при этом уменьшается объем клетки 2 (объем клетки 1 увеличивается) и рассчитанное расстояние d_{l2} становится при этом отрицательным, чтобы этого избежать происходит смещение центра клетки 2 и уже $d_{l2'}$ является положительным. Если же «смещение центра» невозможно из-за отсутствия вещества в клетке, то такая клетка удаляется.



Рисунке 5 – Взаимодействие соседних клеток: 1 – жидкость, 2 – твердое вещество; а – изменение расстояния в процессе растворения; б – «смещение центра»

На рисунке 6 представлены графики плотности распределения вещества на выбранных итерациях. Как видно из графиков, на итерации №1 в системе существуют только два типа клеток – с концентрацией вещества, равной 0, и с максимально заданной концентрацией вещества, равной 255. На итерации №100 количество клеток с концентрацией, равной 0, уменьшилось примерно в 4 раза. Из графика видно, что с увеличением итераций, в системе происходит постепенное выравнивание значений концентрации в клетках.

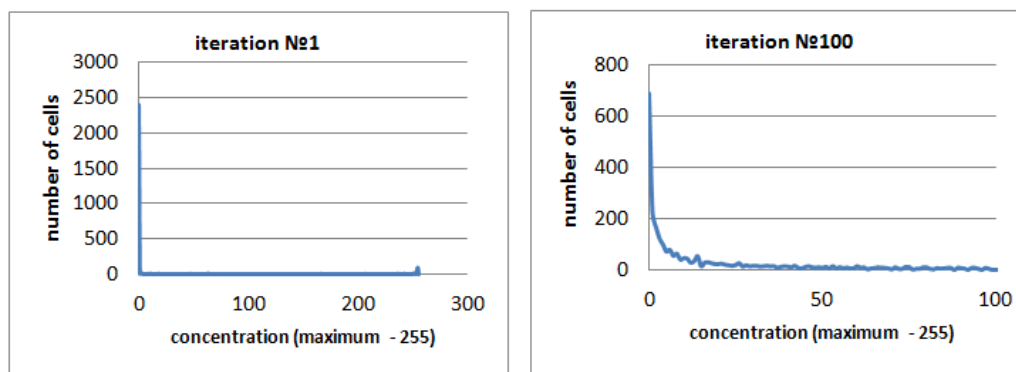


Рисунок 6 – Графики плотности распределения вещества

Результаты расчета. После определения максимального количества вещества в клетке определяется количество вещества, соответствующее насыщенному раствору данного вещества в объеме, равном объему одной клетки. При дальнейших расчетах принимается следующее допущение: если количество вещества в клетке находится в диапазоне от концентрации, соответствующего количеству вещества в насыщенном растворе в объеме клетки до максимально возможного количества вещества, то агрегатное состояние вещества в клетке принимается как «твердое». Если концентрация вещества находится в диапазоне от нуля до количества, соответствующего количеству вещества в насыщенном растворе, то агрегатное состояние вещества в клетке принимается как «жидкость».

После задания начальных условий происходит итеративный расчет процесса растворения объекта. Растворение рассчитывается во всех клетках, имеющих агрегатное состояние «твердое вещество» во все соседние клетки обратно пропорционально концентрации растворенного в них вещества. Расчет количества вещества, перешедшего в растворенное состояние, происходит следующим образом. Изменение массы клетки, из которой вещество растворяется, рассчитывается по уравнению $\frac{dM}{dt} = -kF(C^* - C)$, где M – масса твердого вещества, k – коэффициент растворения, F – поверхность растворения, C^* – концентрация насыщенного раствора, C – текущая концентрация вещества в растворе. Выражение для расчета коэффициента растворения k в аппаратах с мешалками получено на основе предположения, что решающую роль во внешнем массообмене играет разрушение пограничного слоя мелкомасштабными турбулентными пульсациями: $k = e^{1/4} Sc^{-3/4}$, $e = \frac{N}{G}$, $Sc = \frac{\omega}{D}$, где e – удельная диссипация механической энергии; Sc – критерий Шмидта; N – мощность, затрачиваемая на перемешивание; G – масса перемешиваемой системы.

После расчета процесса растворения во всех возможных клетках, исходя из новых значений количества вещества в клетках по правилам, описанным выше, определяется их новое агрегатное состояние.

Расчет процесса диффузии происходит по уравнению Фика. Коэффициент диффузии веществ в растворе находился методом молекулярной динамики в программе NAMD, которая позволяет учитывать взаимодействие между молекулами растворителя и растворяемого вещества в зависимости от условий растворения.

В процессе расчета диффузии участвуют только те клетки, которые имеют агрегатное состояние «жидкость». Для каждой клетки, содержащей растворенное вещество, и ее новых соседей

рассчитываются новые значения количества содержащегося в них вещества на основе предыдущих значений.

Последней частью итерации клеточного автомата является расчет процесса переноса вещества за счет воздействия внешних факторов.

На рисунке 7 приведено сравнение расчетных данных по двум компьютерным моделям и экспериментальные исследования.

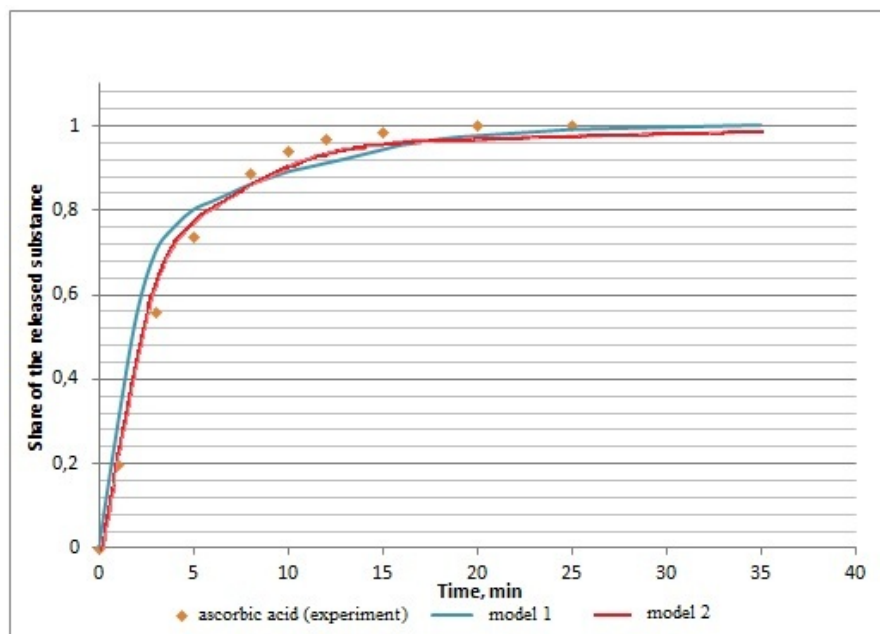


Рисунок 7 – Расчет растворения аскорбиновой кислоты

Сравнение показало, что предлагаемая модель имеет большую точность расчета на 10–15%.

Данная клеточно-автоматная модель с изменяющимся размером клеток имеет ряд преимуществ:

- дает возможность качественного изображения геометрической формы;
- постепенное сокращение клеток с твердым веществом уменьшает количество элементов клеточного автомата, что ускоряет процесс расчета;
- позволяет учесть процесс набухания;
- дает возможность рассчитывать любые тела, подвергающиеся деформации, а также гибкие тела.

Разработанный алгоритм является достаточно ресурсоемким с точки зрения времени, но удаление ячеек с твердым веществом в ходе растворения позволяет ускорить процесс расчета. Тем не менее, повышение производительности расчета является приоритетной задачей. Поэтому, видимой перспективой является применение параллельных вычислений с помощью технологии CUDA.

Выводы. В дальнейшем планируется развитие этой математической модели и проверка ее при моделировании сложных систем, включающих несколько факторов:

- растворение вещества;
- набухание компонентов;
- диффузию растворителя через поверхность.

Развитие моделей на базе клеточных автоматов и методологии их использования в будущем позволят переходить к более точным и производительным вычислениям, за счет использования параллельных вычислений. Данные математические и компьютерные модели могут применяться в таких областях как фармацевтика, сельское хозяйство, разработка новых материалов и конструкций из них.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГУ «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» в рамках договора № 294 от 12.02.2015.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mathematical modeling of drug dissolution / J. Siepmann, F. Siepmann // International Journal of Pharmaceutics. – 2013.
[2] Cellular automata model for drug release from binary matrix and reservoir polymeric devices / Timo Johannes Laaksonen, Hannu Mikael Laaksonen, Jouni Tapio Hirvonen, Lasse Murtomaki // Bio-materials. – 2009. - №30.
[3] Microstructure-based mathematical modelling and spectroscopic imaging of tablet dissolution / James A. Kimber, Sergei G. Kazarian, Frantisek Stepanek // Computers and Chemical Engineering. – 2011. - №35.
[4] Siepmann J., Siepmann F., 2013. Mathematical modeling of drug dissolution. International Journal of Pharmaceutics.

REFERENCES

- [1] Mathematical modeling of drug dissolution / J. Siepmann, F. Siepmann // International Journal of Pharmaceutics. – 2013.
[2] Cellular automata model for drug release from binary matrix and reservoir polymeric devices / Timo Johannes Laaksonen, Hannu Mikael Laaksonen, Jouni Tapio Hirvonen, Lasse Murtomaki // Bio-materials. – 2009. - №30.
[3] Microstructure-based mathematical modelling and spectroscopic imaging of tablet dissolution / James A. Kimber, Sergei G. Kazarian, Frantisek Stepanek // Computers and Chemical Engineering. – 2011. - №35.
[4] Siepmann J., Siepmann F., 2013. Mathematical modeling of drug dissolution. International Journal of Pharmaceutics.

**ЖАСУШАЛЫҚ АВТОМАТТАРДЫ ПАЙДАЛАНУМЕН
ҚАТТЫ ДЕНЕЛЕРДІҢ ЕРУ ПРОЦЕСІН МОДЕЛЬДЕУ**

С. И. Иванов¹, Б. Хусаин², И. А. Типцова¹, П. Ю. Цыганков¹, Н. В. Меньшутина¹

¹Д. И. Менделеев атындағы Ресей химия-технологиялық университеті, Москва, Ресей,

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

Аннотация. Қазіргі таңда ғылым мен өнеркәсіптің көкейтесті мәселесі аэроғарыштық сала, әскери-өнеркәсіптік кешен, фармацевтика, құрылыс және басқа салалар үшін белгіленген қасиеттерге ие жаңа материалдарды алу болып табылады. Жаңа материалдарды алу әрқашан тәжірибелік зерттеулердің көп мөлшерімен және соның нәтижесінде үлкен еңбек және энергия шығындарымен байланысты. Еңбекте жасушалардың өзгеретін көлемдерімен жасушалық автоматтың математикалық моделі көрсетілген.

Авторлық ұжыммен жасап шығарылған алдыңғы математикалық модельмен салыстыру жүргізілген.

Белгілі бір құрылымға және белгілі бір физико-химиялық қасиеттерге ие жаңа материалдардың құрамын іздеуде маңызды міндет математикалық және компьютерлік модельдерді жасап шығару және оларды өнімділігі жоғары параллельдік есептеулерді пайдаланумен жүзеге асыру болып табылады, ол тәжірибелік зерттеулердің мөлшерін күрт қысқартуға мүмкіндік береді. Компьютерлердің заманауи буыны әртүрлі деңгейлерде: нано-, микро- және мезодеңгейде әртүрлі процестерді математикалық модельдеуді жүргізуге мүмкіндік береді. Математикалық және компьютерлік модельдеу жасап шығарылатын материалдардың құрамдары үшін іздеу аймағын анықтауға мүмкіндік береді, ол жасап шығару процесін едәуір жылдамдатады және арзандатады.

Еңбекте жасушалардың өзгеретін көлемдерімен жасушалық автоматтардың негізіндегі жаңа математикалық модель ұсынылатын болады.

Поступила 14.03.2016г.

О КНИГЕ «МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

Перевод с английского под общей редакцией А. Т. Лебедева

Современная масс-спектрометрия – наиболее чувствительный, точный и информативный аналитический метод.

Сегодня хроматомасс-спектрометрия стала надежным методом идентификации и количественного определения экотоксикантов любого типа в образцах объектов окружающей среды любой сложности. Признанием важности масс-спектрометрии для развития современной науки стало присуждение в 2002 г. Нобелевской премии создателям методов электроспрея и матричной лазерной десорбционной ионизации (МЛДИ) Джону Фенну и Кончи Танаке.

Основная идея книги «Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды» известного ученого Лебедева Альберта Тарасовича (профессор, д.х.н., МГУ, хим. ф-т) в области органической масс-спектрометрии - рассказать о возможностях масс-спектрометрии в решении экологических и родственных задач с демонстрацией того, как просто могут быть разрешены весьма сложные вопросы.

Книга А.Т. Лебедева «Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды» предназначена, в первую очередь для людей, работающих в смежных дисциплинах (экология, биология, гидрология, медицина и т.д.). Она состоит из 21 главы, написанной ведущими масс-спектрометристами из 12 стран мира, которые постарались в доступной форме рассказать о достижениях и потенциальных возможностях методов для решения самых разнообразных экологических проблем. Хотя диапазон возможностей современной масс-спектрометрии необычайно широк, многие из них остаются неизвестными непрофессионалам. Поэтому основная цель книги – продемонстрировать, что самые разные научные задачи, стоящие перед учеными разных специальностей, могут быть решены масс-спектрометрически.

В этой связи уместно привести шутливое выражение одного из «отцов» органической масс-спектрометрии Фреда Мак-Лафферти: «Если химическую задачу нельзя решить с помощью масс-спектрометрии, ее вообще нельзя решить».

Каждая из 21 главы повествует об отдельном направлении масс-спектрометрии объектов окружающей среды. Главы 1-5 посвящена основам масс-спектрометрии.

Материал этих глав позволит легче схватывать идеи последующих разделов книги.

Следующий блок (главы 6-9) представляет инновации XXI века. Усовершенствованные газовые хроматографии (масс-спектрометрии ГХ/МС) методы: ГХ/ГХ/МС и быстрая ГХ/МС расширили возможности метода.

С 10 главы начинается блок, посвященный наиболее значимым типам загрязнений окружающей среды.

Достаточно большая группа химических соединений в объектах окружающей среды объединяется термином «летучие».

Масс-спектрометрическому анализу таких соединений, которые можно разделить на антропогенные и биогенные, посвящена глава 11.

В главе 12 повествуется о качественном и количественном определении побочных продуктов дезинфекции, возникающие при подготовке пищевой воды, а также при эксплуатации плавательных бассейнов и утилизации отходов, представляющих собой серьезную экологическую проблему, нанося существенную вред здоровью человека.

Глава 13 посвящена опасным современным экотоксикантам: фармацевтическим препаратам, наночастицам, металлоорганическим соединениям. Пестициды всегда считались приоритетными загрязняющими веществами. Определение пестицидов продвинутыми хроматомасс-спектрометрическими методами представлено в главе 14.

Детали масс-спектрометрического определения супер-экотоксикантов: полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны представлены в главе 15. Загрязнение атмосферы является

важным аспектом химии окружающей среды. Глава 16 названа «Масс-спектрометрия атмосферных аэрозолей».

Возможности масс-спектрометрического изучения взаимодействия экотоксикантов с ДНК являются предметом обсуждения в главе 17.

Глава 18 и 19 знакомят читателя с новейшими дисциплинами: петролеомикой гуминомикой.

Масс-спектрометрия изображений (имиджинг) – еще одно уникальное научное направление, возникшее в самом конце XX века. Этот удивительный метод позволяет детектировать и картировать распределение тысяч самых разнообразных соединений в органах и тканях животных и растений, в минералах, овощах и фруктах, произведениях искусства. Эти аспекты рассматриваются в главе 20.

Глава 21 посвящена изотопной масс-спектрометрии – уникальному методу, базирующемуся на существовании природных изотопов химических элементов.

Оригинальное издание сначала вышло на английском языке. Русскоязычное издание еще более актуально, поскольку в России и странах бывшего СССР, в том числе в Казахстане, пропаганда возможностей масс-спектрометрии крайне необходима. Хотя Всероссийское масс-спектрометрическое общество (ВМСО, www.vmsso.ru) проводит регулярные конференции, школы, издает журнал (Масс-спектрометрия), выпустило несколько книг, дополнительная литература, особенно учебно-научная очень нужна русскоязычному научному сообществу. Научные сотрудники найдут в этом издании много интересной и полезной информации, а масс-спектрометрия станет для них неотъемлемым методом исследования.

В книге даны оригинальные ссылки на 925 источников.

Книгу можно заказать по почте:

125319, Москва, а/я 91;

по факсу (495) 956-33-46;

E-mail: knigi@technosphere.ru; sales@technosphere.ru;

Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. Москва: Техносфера, 2013. – 632 с. ISBN 978-5-94836-363-9.

Другие книги по масс-спектрометрии:

Р. Экман, Е. Зилберинг, Э. Вестман-Бринкмальм, А. Край. Масс-спектрометрия: аппаратура, толкование и приложения. Москва: Техносфера, 2013. –368, + 16 с. цв. вкл. ISBN 978-5-94836-364-6.

*Материал подготовил
член Всероссийского масс-спектрометрического общества,
к.х.н. Жумагалиев С.Ж.*

МАЗМУНЫ

<i>Қоңырбаев Ә.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н., Мырышова А.С.</i> Анодты импульсті токпен поляризацияланған алюминий электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі еруі.....	3
<i>Алипбаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Фоменко С.М., Мансуров З.А., Зарко В.Е.</i> Жоғары қысымдағы аргон газы қатысында ӨЖС әдісі арқылы магний дибориді алу.....	11
<i>Есілбаева А.Р., Рахметова К.С., Батырбаева А.А.</i> Өнеркәсіптердің және автокөліктердің зиянды қалдықтарын залалсыздандырудың катализдік әдісі.....	17
<i>Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Дюсекенов А.М., Боғжанова Ж.К.</i> Өртүрлі факторлардың біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизация үрдісіне әсері.....	23
<i>Бернян В.Э., Елемесова М.М., Сергазина М.М., Алимжанова М.Б.</i> Басты компонент (РСА) әдісін қолдану арқылы бензиннің компоненттік құрамын хромато-масс-спектрометриялық зерттеу.....	30
<i>Нұрмақанов Е.Е., Елғабаяева Г.Ж., Итқұлова Ш.С.</i> Со-құрайтын полиметалды катализаторда синтез-газдан синтетикалық сұйық көмірсутектерді өндіру.....	36
<i>Ковригина Т.В.</i> Өтпелі иондарды жаңа макропорлы ионитпен сорбциялауын зерттеу.....	42
<i>Нуржанова Е.Т., Оңласынқызы Д., Абилев М.Б., Алимжанова М.Б.</i> Су үлгілерінен эндоқринді деструкторларды анықтауға арналған қатты фазалы микроэкстракция әдісін даярлау.....	48
<i>Омарова Қ.И., Мусабеков Қ.Б., Әділбекова А.О.</i> Синтетикалық полиэлектролиттер және беттік-активті заттардың ассоциаттарымен макрокеукті мембраналарды түрлендіру.....	57
<i>Нұрғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Жүсіпбеков Ө.Ж.</i> Минералды қышқылдарды гумин қышқылдарын түрлендіруге қолдану.....	63
<i>Жылысбаева Г.Н., Баешов А.Б., Хамитова М.М., Мырзабеков Б.Э.</i> Стационарлы емес токпен поляризацияланған темір электродының азот қышқылы ерітіндісінде еруі.....	71
<i>Нүркенев О.А., Фазылов С.Д., Сейілханов Т.М., Животова Т.С., Әрінова А.Е., Сәтпаева Ж.Б., Исаева А.Ж., Кәріпова Г.Ж., Мұқашев А.Б., Молдахметов З.М.</i> 5-этоксид-6-метил-4-(4-диэтиламинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин карбоксилатты синтездеу және химиялық түрлендіру.....	77
<i>Акказин Е.А., Қулекенов А.Д.</i> Тұрақсыз сазды жыныстарда полимерді бұрғылау сұйықтарының қасиеттерін басқару технологиясын жетілдіру.....	85
<i>Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Баешова А.К., Баешов А.Б.</i> Аса гидрофобты қабыршақтармен жабылған металдардың электролиттер ерітінділеріндегі электрохимиялық коррозиясының ерекшеліктері.....	91
<i>Тукибаева А.С., Кабылбекова Б.Н., Мусиал Н., Панкевич Р., Леска Б., Баешов А., Медеуова А.М.</i> Циннамил спиртіннің лалалоцидті эфирінің және оның металл катиондарымен комплекстерін ЯМР-спектроскопиялық зерттеу.....	98
<i>Ташмухамбетова Ж.Х., Әлиханова М.А., Искаков Р.М.</i> Толуолды полимерлі пленкаға иммобилизацияланған күміс (I) металкомпексті катализатор қатысында сұйық фазада оксигенирлеу.....	107
<i>Чернякова Р.М., Қайынбаева Р.А., Кожабекова Н.Н., Султанбаева Г.Ш., Ермекова К.Е., Джусипбеков У.Ж.</i> Табиғи глауканитпен мысты сорбциялау заңдылықтары.....	115
<i>Тукибаева А.С., Кабылбекова Б.Н., Мусиал Н., Панкевич Р., Леска Б., Баешов А.</i> Циннамил спиртіннің лалалоцидті эфирінің және оның металл катиондарымен комплекстерін спектроскопиялық және жартылай эмпирикалық зерттеу.....	122
<i>Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Болд А.</i> Фосфатты бүркелген жез электродының циклді вольтамперлік қисықтары.....	129
<i>Сүлейменова Н.Ш., Жараспаева С.М.</i> Минералды тыңайтқыштарды қолданудың экологиялық проблемалары.....	136
<i>Иванов С.И., Хусаин Б., Типцова И.А., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В.</i> Жасушалық автоматтарды пайдаланумен қатты денелердің еру процесін модельдеу.....	143
<i>Жұмағалиев С.Ж.</i> "Қоршаған орта нысандарын талдау үшін масс-спектрометриясы" кітабы туралы.....	149

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н., Мыршышова А.С.</i> Растворение алюминиевого электрода при поляризации анодным импульсным током в растворе серной кислоты.....	3
<i>Алипбаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Фоменко С.М., Мансуров З.А., Зарко В.Е.</i> Получение диборид магния методом СВС в условиях высокого давления аргона.....	11
<i>Есильбаева А.Р., Рахметова К.С., Батырбаева А.А.</i> Каталитический метод очистки токсичных выбросов промышленности и автотранспорта.....	17
<i>Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Дюсекенов А.М., Богжанова Ж.К.</i> Влияние различных факторов на процесс гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы.....	23
<i>Бернян В.Э., Елемесова М.М., Сергазина М.М., Алимжанова М.Б.</i> Изучение компонентного состава бензина хромато-масс-спектрометрическим методом с применением метода главных компонент (РСА).....	30
<i>Нурмаканов Е.Е., Елигбаева Г.Ж., Итқұлова Ш.С.</i> Производство жидких синтетических углеводородов из синтез-газа на Со-содержащем полиметаллическом катализаторе.....	36
<i>Ковригина Т.В.</i> Исследование сорбции ионов переходных металлов новым макропористым ионитом.....	42
<i>Нуржанова Е.Т., Онласынқызы Д., Абилев М.Б., Алимжанова М.Б.</i> Разработка методатвердофазной микроэкстракции для определения эндокринных деструкторов в водных образцах.....	48
<i>Омарова К.И., Мусабеков К.Б., Адильбекова А.О.</i> Модифицирование макропористых мембран ассоциатами синтетических полиэлектролитов и поверхностно-активных веществ.....	57
<i>Нурғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Джусипбеков У.Ж.</i> Применение минеральных кислот для модификации гуминовых кислот.....	63
<i>Жылысбаева Г.Н., Баешов А.Б., Хамитова М.М., Мырзабеков Б.Э.</i> Растворение железного электрода в растворе азотной кислоты при поляризации нестационарным током.....	71
<i>Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Сейлханов Т.М., Животова Т.С., Аринова А.Е., Сатпаева Ж.Б., Исаева А.Ж., Карипова Г.Ж., Мукашев А.Б., Мулдахметов З.М.</i> Синтез и модификация 5-этокси-6-метил-4-(4-диэтил-аминофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата.....	77
<i>Акказин Е.А., Кулекенов А.Д.</i> Совершенствование технологии управления свойствами полимерных буровых растворов в неустойчивых глинистых породах.....	85
<i>Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Баешова А.К., Баешов А.Б.</i> Особенности электрохимической коррозии металлов, покрытых супергидрофобными плёнками, в растворах электролитов.....	91
<i>Тукибаева А.С., Кабылбекова Б.Н., Мусиал Н., Панкевич Р., Леска Б., Баешов А., Медеуова А.М.</i> ЯМР-спектроскопическое исследование ласалоцидного эфира циннамилового спирта и его комплексов с катионами металлов.....	98
<i>Ташмухамбетова Ж.Х., Алиханова М.А., Искаков Р.М.</i> Оксигенирование толуола в жидкой фазе на металлокомплексном катализаторе серебро (I), иммобилизованном на полимерную пленку.....	107
<i>Чернякова Р.М., Кайыпбаева Р.А., Кожабекова Н.Н., Султанбаева Г.Ш., Ермекова К.Е., Джусипбеков У.Ж.</i> Закономерности сорбции меди природным глауконитом.....	115
<i>Тукибаева А.С., Кабылбекова Б.Н., Мусиал Н., Панкевич Р., Леска Б., Баешов А.</i> Спектроскопическое и полуэмпирическое исследование ласалоцидного эфира циннамилового спирта и его комплексов с катионами металлов.....	122
<i>Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Болд А.</i> Циклические вольтамперные кривые латунного электрода с фосфатным покрытием.....	129
<i>Сулейменова Н. Ш., Жараспаева С.М.</i> Экологические проблемы применения минеральных удобрений.....	136
<i>Иванов С.И., Хусаин Б., Типцова И.А., Цыганков П.Ю., Меньиутина Н.В.</i> Моделирование процесса растворения твердых тел с использованием клеточных автоматов.....	143
<i>Жумағалиев С.Ж.</i> О книге «Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды».....	149

CONTENTS

<i>Konurbaev A.E., Baeshov A.B., Ibragimova G.N., Myrshova A.S.</i> Dissolution of aluminum electrode polarized by anodic impulse current in sulfuric acid.....	3
<i>Alipbaev A.N., Abdulkarimova R.G., Fomenko S.M., Mansurov Z.A., Zarko V.E.</i> Getting magnesium diboride by SHS under high pressure of argon.....	11
<i>Esilbaeva A.R., Rakhmetova K.S., Batyrbaeva A.A.</i> Catalytic method of purification of toxic emissions of industry and transport.....	17
<i>Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Meiramov M.G., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M., Bogzhanova Zh.K.</i> Various factors influencing the hydrogenation process of primary coal tar fractions.....	23
<i>Bernyan V.E., Yelemesova M.M., Sergazina M.M., Alimzhanova M.B.</i> Investigation of component composition of petroleum by GC-MS in combination with PCA.....	30
<i>Nurmakanov Y.Y., Yeligbayeva G.Z., Itkulova S.S.</i> Production of liquid synthetic hydrocarbons from syngas over the Co-containing polymetallic catalyst.....	36
<i>Kovrigina T.B.</i> Study of sorption of transient metal ions by a new macroporous ion-exchanger.....	42
<i>Nurzhanova Ye.T., Onlasyntyzy D., Abilev M.B., Alimzhanova M.B.</i> Development of solid-phase microextraction method for determination of endocrine disruptors in water samples.....	48
<i>Omarova K.I., Musabekov K.B., Adilbekova A.O.</i> Modification of the microporous membrane by associates of synthetic polyelectrolytes and surface-active substances.....	57
<i>Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K., Dzhusipbekov U.Zh.</i> The use of mineral acids for modifying the humic acids.....	63
<i>Zhylyysbaeva G.N., Baeshov A.B., Khamitova M.M., Myrzabekov B.E.</i> Dissolution of iron electrode in nitric acid at polarization of nonstationary current.....	71
<i>Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Seilkhanov T.M., Zhivotova T.S., Arinova A.E., Satpaeva Zh.B., Issaeva A.Zh., Karipova G.Zh., Mukachev A.B., Muldakhmetov Z.M.</i> Synthesis and modification of 5-ethoxy-6-methyl-4-(4-diethyl-aminophenyl)-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate.....	77
<i>Akkazin E.A., Kulekenov A.D.</i> Improvement of technology of management properties of polymer drilling mud in unstable clay rocks.....	85
<i>Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Baeshova A.K., Baeshov A.B.</i> Peculiarities of electrochemical corrosion of metal covered with superhydrophobic films in the electrolyte solutions.....	91
<i>Tukibayeva A.S., Kabyrbekova B.N., Musial Natali, Pankiewicz Radoslaw, Łęska Bogusława, Bayeshov A., Medeuova A.M.</i> NMR-spectroscopic research of lasalocid cinnamyl ester and its complexes with metal cations.....	98
<i>Tashmukhambetova Zh.Kh., Alikhanova M.A., Iskakov R.M.</i> Oxygenation toluene liquid phase of metal-complex catalysts of silver (I) immobilized in polymer film.....	107
<i>Chernyakova R.M., Kaiynbayeva R.A., Kozhabekova N.N., Sultanbaeva G.Sh., Yermekova K.E., Jussipbekov U.Zh.</i> Laws of sorption of copper by natural glauconite.....	115
<i>Tukibayeva A.S., Kabyrbekova B.N., Pankiewicz Radoslaw, Łęska Bogusława, Bayeshov A.</i> Spectroscopic and semiempirical investigations of lasalocid cinnamyl ester and its complexes with metal cations.....	122
<i>Statsjuk V.N., Fogel L.A., Bold A.</i> Cyclic voltammetric curves brass electrode with phosphate coating.....	129
<i>Suleimenova N.Sh., Zharaspayeva S.M.</i> Environmental problems of application of fertilizers.....	136
<i>Ivanov S.I., Khussain B., Tiptsova I.A., Tsigankov P.U., Menshutina N.V.</i> Modeling of solid bodies solution process using cellular automata.....	143
<i>Zhumagaliyev S.Zh.</i> About the book "Mass spectrometry for the analysis of the objects of environment".....	149

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 08.04.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
9,7 п.л. Тираж 300. Заказ 2.