

**Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігі
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті**

**Министерство образования и науки Республики Казахстан
Казахский национальный университет имени аль-Фараби
Факультет химии и химической технологии**

**Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan
Al-Farabi Kazakh National University
Faculty of chemistry and chemical technology**

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ БОЙЫНША
X ХАЛЫҚАРАЛЫҚ БІРІМЖАНОВ СЪЕЗДІНІҢ
ЕҢБЕКТЕРІ
24-25 қазан**

**ТРУДЫ
X МЕЖДУНАРОДНОГО БЕРЕМЖАНОВСКОГО СЪЕЗДА
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
24-25 октября**

**PROCEEDINGS OF
THE 10th INTERNATIONAL BEREMZHANOV CONGRESS
ON CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY
October, 24-25**

Алматы, 2019

УДК 54
ББК 24:35
Ж

Главный редактор: Буркитбаев М.М., первый проректор КазНУ им. аль-Фараби
Зам. главного редактора: Мансуров З.А., научный руководитель РГП «Институт проблем горения»

Редакционная коллегия

Тасибеков Х.С., Надиров Р.К., Аубакиров Е.А., Галеева А.К., Мун Г.А., Ниязбаева А.И.,
Тулупов М.И., Татыкаев Б.Б.

ISBN 978-601-04-4270-2

Химия және химиялық технология бойынша X халықаралық Бірімжанов съезінің еңбектері – Алматы, ҚазҰУ 2019. = Труды X международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии – Алматы, КазНУ 2019. = Proceedings of the 10th International Beremzhanov Congress on Chemistry and Chemical Technology – Almaty, KazNU 2019.

ISBN 978-601-04-4270-2

В книгу включены тезисы докладов, представленных на X международном Беремжановском съезде по химии и химической технологии, по следующим научным направлениям:

- *Современные проблемы переработки минерального сырья*
- *Химия и технология неорганических веществ и материалов*
- *Химия и технология органических веществ и материалов*
- *Химическая физика процессов горения, материаловедение, наноматериалы*
- *Современные проблемы переработки углеводородного сырья*

Труды съезда могут быть полезны студентам и преподавателям высших учебных заведений, научным работникам, а также работникам химической промышленности.

ISBN 978-601-04-4270-2

© Казахский национальный
университет им. аль-Фараби, 2019

ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО

почетного участника съезда – ученика Батырбека Ахметовича Беремжанова, его достойного последователя, доктора хим.наук, академика НАН РК, депутата Верховного Совета 12-го созыва, министра образования в составе первого Правительства РК создателя и президента первого в республике Казахстанско-Американского свободного университета международного партнерства (КАСУ)

Ережепа Альхаировича Мамбетказиева

ОТЧИЗНА, ПОКЛОНИСЬ ДОСТОИНСТВУ И ЧЕСТИ!

Глубокоуважаемые коллеги, дорогие гости!

Хочу, прежде всего, выразить признательность за приглашение на съезд.

Судьбе было угодно, чтобы именно мне, даже не выпускнику химфака, а аспиранту КазГУ выпала особая честь своим потенциалом заслужить доверие ученого с мировым именем. Прикоснуться к величию Человека с большой буквы.

С присущей ему мудростью и дальновидностью Батырбек Ахметович уверенно спрогнозировал мой дальнейший профессиональный путь, оказал поддержку, чтобы ввести в мир интеллектуальной элиты Казахстана.

Благодаря его совету, мне посчастливилось в числе первых представлять казахстанскую химическую школу в МГУ, ЛГУ, в известных миру научных Центрах и защитить в МГУ докторскую диссертацию. Великие ученые, на которых держалась большая химическая наука Союза: Фрумкин, Овчинников, Легасов, Лидоренко, Казаринов, Жданов, Дятлова, Майрановский, Колотыркин – все эти корифеи науки, большинство которых – Герои Социалистического труда, Лауреаты Государственной премии, академики, отдали дань уважения Батырбеку Ахметовичу.

А в его лице – моей республике, сегодняшнее имя которой – суверенный Казахстан.

Это было доверие Беремжановскому таланту организатора науки и образования. А для меня это была блестящая школа высокого профессионализма и интеллекта, определившая всю дальнейшую судьбу.

Но это только один живой пример подлинной гражданственности большого ученого в его стремлении сохранить преемственность в формировании поколения талантов Отечества. Как истинный патриот страны, он считал своим человеческим долгом обеспечить их поддержку как национального достояния страны.

Бүгінгі таңда Батырбек Ахметұлы оқушыларының тұтас тобы (ірі ғалымдар, ең жоғары дәрежелі мемлекеттік қайраткерлер, білім беру, ғылым саласындағы басшылар, министрлер) Бірімжанов ұлттық кадр-қасиетінің, оның жоғары мәдениетінің, айрықша парасаттылығының, тендесі жоқ даналығының бір бөлшегін алғыспен өмірде ұстануда. Бұл бүгінде біздің қоғамымыз соншама мұқтаж сабақтастық емес пе? Саясатта. Ғылымда. Өлеммен өзара іс-қимылда. Адами қарым-қатынастарда. Жай Сізбен біздің өмірімізде. Егер біздің дарынды отандастарымыздың тіпті 10-20 пайызы ғана қазақ халқының ең жақсы қасиеттерінің осындай мұрасын құнттап сақтап қалса, бұл халық ешқашан өзінің ұлттық дәстүрлерін, өз тілін, өз мәдениетін жоғалтпайды.

Сегодня целая плеяда учеников Батырбека Ахметовича, многие из которых присутствуют здесь (крупные ученые,

государственные деятели самого высокого ранга, руководители

в образовании, науке, министры) благодарно несут по жизни частицу Беремжановского достоинства, его высокой культуры, исключительной порядочности, непревзойденной мудрости. Разве это не преемственность, в которой так нуждается сегодня наше общество? В политике. В науке. Во взаимодействии с миром. В человеческом общении. Просто в нашей с вами жизни.

И если даже и только 10-20 процентов наших талантливых соотечественников смогут бережно сохранить подобное наследие лучших качеств казахского народа, никогда народ этот не потеряет свои национальные традиции, язык, свою культуру.

Согласитесь, XXI век существенно изменил наше сознание. На смену культа интеллекта, таланта, образованности пришел культ бизнеса, разделивший общество на богатых и бедных. В этой ситуации наш с вами гражданский долг – сохранить чистоту рядов национальной казахской интеллигенции, ярким представителем которой навсегда останется для всех нас Батырбек Беремжанов.

Неудивительно, что даже сегодня, спустя десятилетия, его имя отзывается в наших сердцах искренним почтением.

Мені дұрыс түсінулеріңізді сұраймын, қымбатты әріптестер, химия рухының азаматары (Батырбек Ахметовичның сөзі)!

Прошу понять меня правильно, дорогие коллеги! Я не случайно позволил себе эти воспоминания. У Беремжановского съезда своя особая, высокая миссия:

осмысление не только проблем химического образования, новых прогрессивных технологий, но и роли интеллигенции в приобщении республики к самым высоким критериям цивилизованного мира. И Беремжановское наследие, ставшее для нас мерилом достоинства и чести, можно оценить сегодня, как гарантию разумного созидания.

Батырбеку Беремжанову была присуща особо избирательная интуиция, присущая великим людям. Истинные лидеры любой нации умеют создать вокруг себя окружение достойных преемников, безошибочно делая ставку на единственный критерий – профессионализм, яркий талант.

И что особенно важно: выдают кредит доверия.

Уверяю вас: всей своей дальнейшей жизнью без Батырбека Ахметовича я стараюсь оправдать это доверие. Как и вы, уважаемые коллеги – химики.

Успехов всем участникам съезда!

*От имени трех поколений
Мамбетказиевых-химиков*

КАЗАХСТАНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МИРОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

А.А. Жарменов

РГП «НЦКПМС РК», ул. Жандосова, 67, 050036, Алматы

Сегодня в нашей стране бытует расхожее мнение о низком уровне казахстанской науки. В разных кругах можно услышать нелестные отзывы о том, что нам далеко до развитых государств, казахстанская наука хромает на обе ноги, да и вообще у нас нет науки... Безусловно, проблемы есть, и никто не спорит, что об этом надо говорить, чтобы найти конструктивные решения по их искоренению. Критика нужна, но обоснованная. Как говорится, нельзя всех и вся стричь под одну гребенку! И это не крик отчаяния, а законное заявление, потому что результаты деятельности моей организации - Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан (НЦКПМС) – полностью опровергают кривотолки о бесполезности отечественной науки. Наши технологии конкурентоспособны на мировом рынке, конечно, не по всем направлениям. Однако в отдельных областях мы являемся безусловными лидерами. Например, в *металлургии свинца*.

За всю историю цивилизации человечеством придумано всего лишь несколько десятков видов металлургических печей. Созданная в филиале РГП «НЦКПМС РК» «ВНИИцветмет» **КИВЦЭТ установка для выплавки свинца кислородно-взвешенно-циклонно-электротермическим способом**, известным как КИВЦЭТ, где впервые был совмещен процесс обжига и плавки в одном агрегате с общим основанием, занимает достойное место в их числе. Успешно реализованная в 1980-ые годы в Боливии, Италии и в г. Усть-Каменогорске на свинцово-цинковом комбинате технология КИВЦЭТ и соответствующий плавильный агрегат для ее освоения впоследствии были существенно модернизированы с учетом ухудшения качества свинцового сырья и усиления требований в области ресурсосбережения и охраны окружающей среды. Разработанные научные и технические решения, защищенные 10 патентами стран – крупнейших производителей свинца, вдохнули новую жизнь в известный процесс и, безусловно, подняли его выгодность. По модернизированной технологии усовершенствована КИВЦЭТ установка Portovesme (Италия), запущены КИВЦЭТ установки на заводе Trail (Канада), на производственных площадях компаний Jiangxi Copper Corporation и Zhuzhou Smelter Group (Китай). В настоящее время выплавляемый этими предприятиями первичный свинец покрывает одну десятую часть его мирового выпуска. НЦКПМС занимает передовые позиции в области переработки **золотосодержащего сырья**. **Уникальные технологии извлечения золота из разных типов труднообогатимых руд и техногенного сырья** введены в эксплуатацию на нескольких десятках казахстанских предприятий. Построены и запущены золотомедный перерабатывающий завод ЗАО «Варваринское», заводы Доре в Усть-Каменогорске, Семипалатинске и Степногорске, золотоизвлекательные фабрики Акбакайская и на месторождении Пустынное, аффинажный завод в Астане, производственный цех горячего цианирования (второй прецедент в мире) по переработке лежалых и текущих хвостов сорбционного выщелачивания (АО «ФИК Алел»), цех по переработке насыщенной смолы участка кучного выщелачивания месторождения Жалтырбулак (по не имеющей аналогов в мире инновационной технологии). Консолидированный результат - производство каждой третьей тонны казахстанского золота по технологиям институтов НЦКПМС во главе с филиалом РГП «НЦКПМС РК» «Казмеханобр». На основе технологий Казмеханообра, ВНИИцветмета, ХМИ им. Ж.Абишева работают многие фабрики и за рубежом: в КНР, России, Кыргызстане, Узбекистане.

В области *черной металлургии* также не одно сенсационное открытие. Более 50 лет известные профильные институты мировой величины бились над решением проблемы переработки самых распространенных (более 400 млрд. т - в мире, более 12 млрд. т – в Казахстане) и важных железных руд – бурых железняков. В силу своего специфического строения, а именно высокого содержания фосфора, равномерно распределенного в массе оолитов в виде тончайших вкраплений, они не поддаются обогащению и металлургической переработке по типовым технологиям. Ученым филиала РГП «НЦКПМС РК» «ХМИ им. Ж.Абишева» удалось найти ключ к разгадке. Они впервые в мире создали **эффективную технологию их термомагнитного обогащения и дефосфорации с получением кондиционного концентрата**, полностью удовлетворяющего требованиям металлургического передела и, более того, обеспечивающего повышение качества выплавляемой

стали и расширение ее сортамента.

Никому в мире не удавалось получить сплав двух несовместимых металлов – железа и алюминия. Мы, ученые НЦКПМС, сделали это. **Создан сплав ферросиликоалюминия (ФСА)**, который одновременно раскисляет, легирует и модифицирует сталь. Традиционно для удаления кислорода в сталь добавляют поочередно различные раскислители. Технология материалоемкая и, в силу неполного усвоения вводимых компонентов и их больших потерь, очень затратная. Введение ферросиликоалюминия позволяет существенно сократить расход материалов за счет того, что ФСА, будучи тяжелее шлака производства стали, обеспечивает доставку необходимых элементов непосредственно вглубь расплава, предотвращая их унос. На основе ферросиликоалюминия можно получать различные комплексные ферросплавы с добавками элементов-модификаторов неметаллических включений в стали и легирующих элементов. Это новаторское предложение принадлежит Первому Президенту Республики Казахстан - Елбасы Н.А. Назарбаеву. Так получен сплав «Казахстанский», запатентованный в более чем 20 государствах, с освоенным в Бразилии и прогнозируемым в разных точках планеты выпуском. Разработана прогрессивная технология производства **ферросилиция с низким содержанием алюминия и титана**. Ее уникальность состоит в использовании нетрадиционного для металлургического производства сырья – рисовой шелухи, представляющей собой возобновляемый источник углерода и кремния. Изначально работы, связанные с ее переработкой, начинались как поиск наиболее эффективного способа утилизации этого многотоннажного, неподверженного гниению и, соответственно, проблемного отхода производства риса. В этом направлении также получен положительный результат. Впервые создана опытно-промышленная установка комплексной термической переработки рисовой шелухи с получением кремнеуглеродного нанокompозита, жидкого органического продукта и пиролизного газа, применение которых во многих областях экономики (металлургии, химической промышленности, сельском хозяйстве) подтверждено в ходе опытно-промышленных испытаний и защищено патентами РК. Химическая чистота и особенность структуры получаемого кремнеуглерода обеспечивают выпуск высокочистых сортов кремния и кремниевых сплавов, востребованных при производстве определенных сортов стали, в частности электросталей.

Новейшим для Казахстана явилось **производство стали категории прочности X80** в АО «АрселорМиттал Темиртау» для изготовления нефтегазовых труб по технологии ученых ХМИ им. Ж.Абишева. Обеспечена возможность **выпуска нержавеющей стали** в нашей стране благодаря решению о замене дефицитного лома нержавеющей стали как основного сырьевого компонента на хромоникелевый чугун, поскольку республика богата залежами хромовых, никелевых, марганцевых руд, одноименные металлы которых являются незаменимыми в составе сталей.

Значительные успехи достигнуты в области переработки *редкометального природного и техногенного сырья*. Предложены **технологии извлечения ванадия, титана, сурьмы, рения, осмия** и других элементов в виде металлов, концентратов и химических соединений. Создано мини-производство по получению высокочистого изотопа осмия Os-187. Промышленное внедрение нашла технология получения метаванадата аммония из кварцитов Каратау. На стадии коммерциализации технология производства перрената аммония. Принципиально новый **способ получения высокотемпературных материалов** для эффективной реализации металлургических процессов разработан в Астанинском филиале РГП «НЦ КПМС РК». Его отличие состоит во введении в состав шихты активной химической смеси, которая при подогреве взаимодействует с остальными ингредиентами в режиме горения. В результате образования сверхтугоплавких оксидов существенно улучшаются качества синтезируемого огнеупорного материала, которые наряду с технологическими и экономическими преимуществами обеспечивают их конкурентность в сопоставлении с известными аналогами импортного происхождения. В течение последних 5 лет промышленные поставки огнеупоров нового поколения на отечественные горно-металлургические предприятия выросли в 25 раз. Прорабатывается вопрос выхода на рынки Ирана, России и Украины.

В заключение, хотелось бы еще раз отметить, что есть заслуживающие внимания примеры казахстанских научных организаций, чья деятельность значима не только в пределах Казахстана, но и на международном уровне. РГП «НЦКПМС РК» с момента образования сполна выполняет свою миссию, шагая в ногу со временем, обеспечивает стране новое качество развития. За годы независимости работы в области металлургии удостоивались этой высокой награды восемь раз, и все восемь премий были присуждены авторским коллективам с участием сотрудников НЦКПМС.

РАЗВИТИЕ НАНОНАУКИ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ К ТЕХНОЛОГИЯМ

З.А. Мансуров

*Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан
Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан*

В статье представлены результаты по изучению образования и синтеза углеродных наноматериалов функционального назначения, полученные в Институте проблем горения, ряд из которых доведены до практического использования

Исследования низкотемпературного сажеобразования, на основе которых развиты методы синтеза наноматериалов в Институте проблем горения начаты в 1985 г. [1-3]. Это были исследования низкотемпературных, холоднопламенных, сажеобразующих углеводородных пламен. По данной теме защитили кандидатские и докторские диссертации: Тулеутаев Б.К., Турешева Г.О., Машан Т.Т., Васютинская А.Г., Лесбаев Б.Т., Нажипкызы М., Ченчик Д.И., Мансуров З.А., Приходько Н.Г., Шабанова Т.А., PhD-доктора – Ауельханкызы М., Смагулова Г.Т., Керимкулова А.Р., Азат С., Павленко В., Бейсенов Р., Султанов Ф., Темиргалиева Т. И др.

Пламя можно рассматривать в качестве химического реактора по синтезу целевых продуктов. Основная особенность процессов на основе технологического горения заключается в том, что целевой продукт образуется в результате реакции горения, протекающей самопроизвольно при высоких температурах с большой скоростью без затрат энергии извне, т.е. за счет собственного тепловыделения. С развитием нанотехнологий возникают новые задачи по синтезу наноматериалов в режиме горения. Ниже приведен список работ по синтезу наноматериалов, осуществленных в Институте.

- Образование фуллеренов в пламени;
- Синтез углеродных нанотрубок в пламени;
- Синтез супергидрофобной углеродной поверхности в режиме горения;
- Образование графеновых слоев в пламенах;
- Полная схема сажеобразования;
- СВС наноразмерных материалов;
- Синтез наноразмерных катализаторов для углекислотной конверсии метана в синтез-газ.
- Синтез наноуглеродных сорбентов для очистки крови
- Синтез наноуглеродных сорбентов для очистки воды от ионов тяжелых металлов и токсичных газов
- Синтез гидроксиапатита
- Получение трехмерных губчатых материалов – спонжей на основе пористого полиуретана, покрытых углеродными нанотрубками для разделения нефти от воды.

Указанные работы проводились по проектам МОН РК в течение 10-15 лет.

Особо следует отметить широкое международное сотрудничество в рамках подготовки PhD докторантов с участием зарубежных ученых в качестве соруководителей, а также проведение Международных Симпозиумов по горению и плазмохимии и углеродные материалы и наноинженерии, что позволило использовать зарубежный научный и научно-технический опыт.

Конечной целью фундаментальных исследований является разработка технологии получения наноматериалов и их практическое использование.

Появление термина «нанотехнология» связывается с именем японского ученого Н.Танигучи (1974 г.): «нанотехнология в основном состоит из процессов разделения, консолидации и деформации материалов атом за атомом или молекула за молекулой». Нанотехнологии это совокупность методов, конечным результатом применения которых является создание технологических цепочек по промышленному производству наноматериалов, обладающих необычными свойствами, а также различных изделий на их основе.

В настоящее время некоторые разработки (наноуглеродные сорбенты для очистки воды, гидроксиапатит, спонжи – разделение нефть/вода) доведены до практического применения, изготовлены опытные образцы.

Налажен выпуск установок для очистки воды.

Результаты работ по наноматериалам были опубликованы в 2-х монографиях «Образование полициклических ароматических углеводородов, фуллеренов, углеродных нанотрубок и сажи в процессе горения» и «Образование сажи», а также в учебнике «Синтез и технология наноструктурных материалов» и были представлены в докладах на Международных конференциях и опубликованы статьи в журналах с высоким импакт-фактором. В 2014-2018 гг. было опубликовано 2 монографии, 2 «Белая книга по нанотехнологиям» (Том 1 и Том 2), где приведены краткие содержания исследований по нанотехнологии, которые были проведены в Казахстане.

С 2013 года на базе КазНУ им. аль-Фараби осуществляет свою деятельность Диссертационный совет по наноматериалам и нанотехнологиям, где были защищены 31 PhD – диссертаций. Список данных диссертаций представлен во втором томе «Белой книги по нанотехнологиям». Также, с 2010 года в Казахском национальном университете имени аль-Фараби читается курс лекций по различным аспектам нанотехнологий для магистрантов и докторантов.

Литература

1. З.А. Мансуров, Б.К. Тулеутаев, Р.Х. Салахов, В.Т. Попов, Ю. Королев. Получение сажи в режиме холодных пламен метана // Сборник работ по химии. – Алма-Ата, 1985. – Вып. 10. – с. 158-163.
2. З.А. Мансуров, В.И. Пестерев, Д.У. Бодыков. Применение низкотемпературной ИК-спектроскопии в изучении холодных пламен // Тезисы докладов научно-практического семинара по электрофизике горения. – Караганда, 1987. – С. 103.
3. З.А. Мансуров. Получение наноматериалов в процессах горения // Физика горения и взрыва. – Т. 48, № 5. – 2012. – С. 77-86.

POLYAMPHOLYTES: PAST, PRESENT, PERSPECTIVES (4P)**S.E. Kudaibergenov**

*K.I. Satpayev Kazakh National Research Technical University, Laboratory of Engineering Profile
Institute of Polymer Materials and Technology,
skudai@mail.ru*

The past, present, and perspectives of synthetic polyampholytes accumulated during half century are outlined. The main attention is paid to contributions of Kazakhstani researchers and own results of author. The activity devoted to polyampholytes starting from 1979 is conventional divided into 4 parts each of them lasting 10 years' period. The first 10 years consider the hydrodynamic, conformational and molecular characteristics of water-soluble polyampholytes in solutions. The second 10 years belong to complexation of polyampholytes with respect to various low- and high-molecular-compounds. The third 10 years represent crosslinked polyampholytes, so called polyampholyte hydrogels and cryogels. The survey of the last 10 years contains polyampholyte-protected metal nanoparticles and their catalytic properties with respect to various organic substrates including the nanotechnological aspects of polyampholytes. Finally the quintessence of fundamental findings discovered in behavior of linear and crosslinked polyampholytes are considered in the light of practical realization.

Conditionally polyampholytes can be divided into 3 classes: "annealed", "quenched" and "betainic" (or "zwitterionic"). "Annealed" polyampholytes consist of acid-base monomers that are ionized in dependence of pH, while "quenched" polyampholytes containing strongly charged cationic and anionic monomers retain their respective charges independently on pH. "Betainic" (or "zwitterionic") polyampholytes are macromolecules containing identical numbers of acid-base (or fully charged anionic-cationic) species in the same monomer units. The macromolecules existing *via* compensation of the cationic-anionic monomer pairs without counterions are also belong to "zwitterionic" polymers. In literature the terms "amphoteric" polyelectrolytes, "amphoteric" copolymers (or macromolecules) are also used.

According to Web of Science database Kazakhstani scientists hold the leading position in the world on the subject of polyampholytes. There are more than 60 publications including 1 fundamental monograph entitled "Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application" published by Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2002, 10 review articles and book chapters, 50 papers in peer reviewed journals.

Several fundamental properties of polyampholytes have been discovered in the last century.

One property is the so-called "antipolyelectrolyte effect", predicted by Ehrlich and Doty, theoretically concluded by Higgs and Joanny, and confirmed experimentally by our and other research groups. The "antipolyelectrolyte effect" is related to unfolding of amphoteric macromolecules at the isoelectric point (IEP) upon the addition of low-molecular-weight salts.

Another recently discovered fundamental property is the "isoelectric effect" observed for a series of water-soluble and crosslinked polyampholytes. The "isoelectric effect" is related to cooperative release of low- or high-molecular-weight substances at the IEP as a result of a competition between inter- and intramolecular interactions.

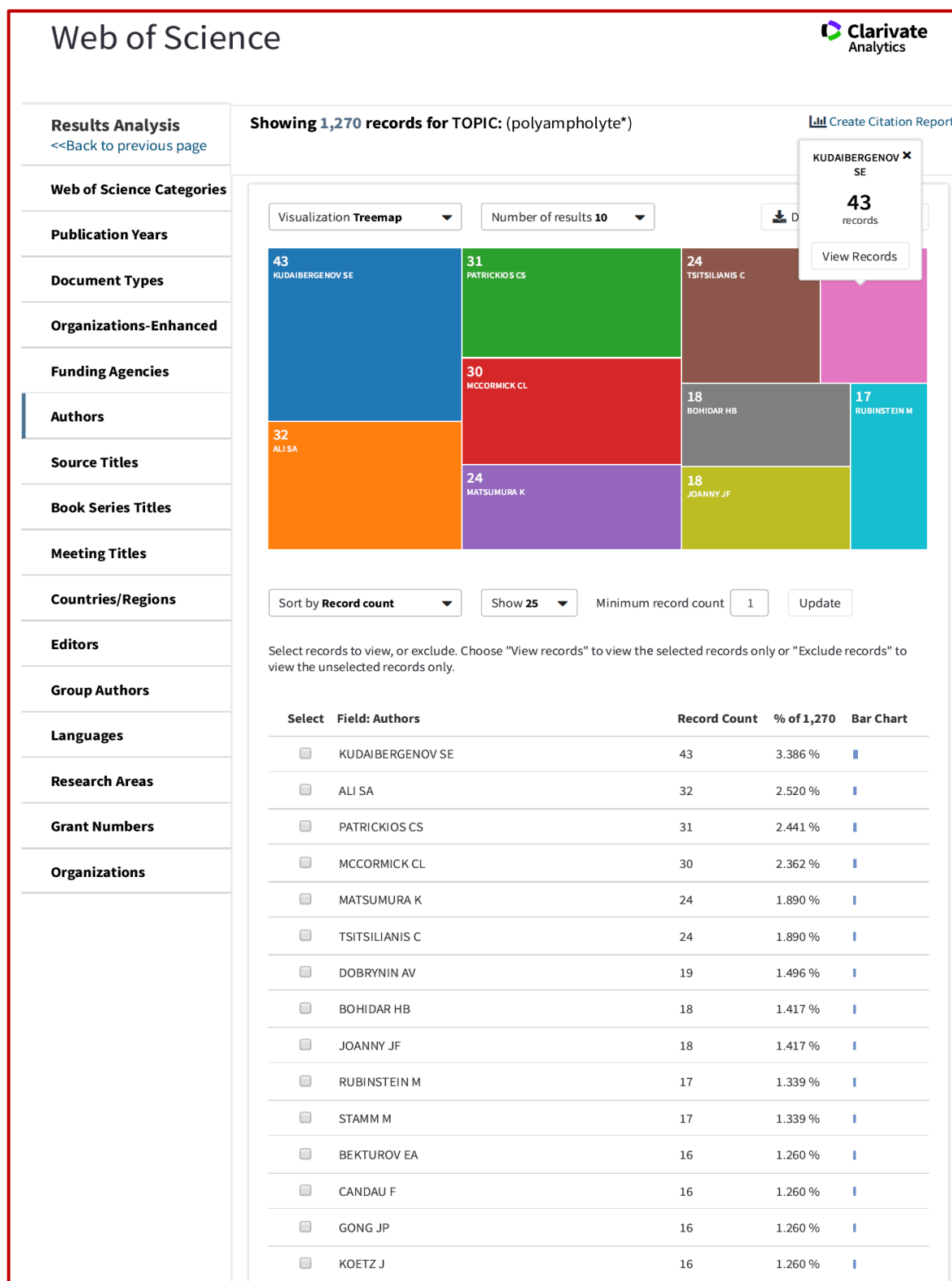
The third finding is the closeness of polyelectrolyte complexes (PEC) – the products of the interactions between oppositely charged linear polyelectrolytes – and polyampholytes.

It is expected that understanding of the fundamental relationships between the microstructure and property of linear and crosslinked amphoteric macromolecules accompanied by systematic evaluation of literature sources will open renewed interest to polyampholytes.

References

1. Kudaibergenov, S.E. Recent advances in studying of synthetic polyampholytes in solutions. *Adv.Polym.Sci.* **1999**, 144, 115-197.
2. Kudaibergenov, S.E. Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. **2002**, 220 p.

3. Kudaibergenov, S.E. Polyampholytes. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley Interscience: Hoboken, NJ, USA, **2008**, 1-30.
4. Kudaibergenov, S.; Jaeger, W.; Laschewsky, A. Polymeric betaines: Synthesis, characterization and application. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 201, 157-224.



Acknowledgements

Financial support from the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (IRN AP05131003 2018-2020) is greatly acknowledged.

INVESTIGATION OF AQUEOUS LITHIUM-ION BATTERIES

**I. Kurmanbayeva², A. Konarov¹, D. Batyrbekuly²,
A. Mentbayeva¹, Zh. Bakenov^{1,2}**

¹*School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, 53 Kabanbay Batyr Ave., Nur-Sultan, Kazakhstan*

²*National Laboratory Astana, 53 Kabanbay Batyr Ave., Nur-Sultan, Kazakhstan*

Lithium-ion batteries (LIBs) are leading among energy sources for portable devices, but there are safety problems due to the use of organic flammable electrolytes. Another problem of LIBs is their high cost. A large amount of the cost consists of the technological requirements for special conditions for the batteries assembly due to the moisture and air sensitivity of the materials used, which also requires expensive packaging. Therefore, in last decades the attention of researchers is aimed to develop a system where the stability and energy density of LIBs combines with safety and reduced cost.

This work is devoted to the development of an aqueous rechargeable battery Zn/LiCl-ZnCl₂/LiFePO₄. In this aqueous system, metallic zinc (Zn) was used as the negative electrode. Zinc has a high theoretical capacity (820 mAhg⁻¹), stability, non-toxic, cheap, abundant and can be recycled. However, due to the growth of Zn dendrites during charging and discharging and changes in the electrode state these batteries illustrated poor cycling performance. The dynamics of the formation and growth of the zinc dendrites in the Zn/LiCl-ZnCl₂/LiFePO₄ system was studied by various physical-chemical methods. Approaches to inhibit the growth of zinc dendrites were investigated.

Acknowledgments

This research was supported by the research grant No.AP05136016 “Zinc based Rechargeable Aqueous Battery: A green, safe and economic battery for Space Applications (ZRABS)” from the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan and #SOE2019001 “Development of 3D all solid state thin film Li-ion microbatteries” from Nazarbayev University.

ПУТИ СНИЖЕНИЯ ВЗАИМНЫХ ПОТЕРЬ МЕТАЛЛОВ В РАЗНОИМЕННЫХ КОНЦЕНТРАТАХ

Д.Н. Агибаева, Б.Х. Янгитилавова, Э.М. Ли, А.А. Ниязов, С.Т. Шалгымбаев

*Филиал Республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Государственное научно-производственное объединение промышленной экологии «Казмеханобр» (Филиал РГП «НЦ КПМС РК» ГНПОПЭ «Казмеханобр»),
г. Алматы, Республика Казахстан.*

Актуальность в проведении данной работы была продиктована тем, что потери цинка в свинцовом концентрате, являющиеся безвозвратными, составляют от 1,5 до 2,0 % с содержанием цинка от 11 до 14 % [1].

В целях возможности снижения взаимных потерь металлов в лабораторных условиях была проверена возможность использования собирателя фирмы Сайтек в качестве селективного реагента при переработке свинцово-цинковых руд Акжалского месторождения.

Следует отметить, что на фабрике, работающей по схеме, представленной на рисунке, с 2010 г. используют в качестве собирателя данафлот 067М - производства Дания, зарекомендовавший себя эффективным собирателем в сравнении с ксантогентом.

Средневзвешенные результаты замкнутых опытов приведены в таблице.

Следует отметить, что проведение опытов осуществлялось с соблюдением всех прочих равных условий, а именно, аэрофин 3418А подавался в те же точки и в тех же количествах, что и данафлот 067 М.

Таблица – Результаты замкнутых опытов по испытанию собирателей

Продукты	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Pb	Zn	Fe	Pb	Zn	Fe
В качестве собирателя – данафлот 067 М							
Свинцовый концентрат	0,91	63,10	13,25	1,15	85,70	2,25	2,38
Цинковый концентрат	8,08	0,69	58,25	0,38	8,33	87,82	6,95
Хвосты отвальные	91,01	0,044	0,585	0,44	5,97	9,93	90,67
Руда	100,0	0,67	5,36	0,44	100,0	100,0	100,0
В качестве собирателя – аэрофин 3418А							
Свинцовый концентрат	0,86	64,25	9,75	1,92	87,16	1,50	3,54
Цинковый концентрат	8,51	0,53	58,75	0,28	7,11	89,28	5,10
Хвосты отвальные	90,63	0,04	0,57	0,47	5,73	9,22	91,36
Руда	100,0	0,634	5,60	0,466	100,0	100,0	100,0

Из представленных табличных данных следует, что с использованием собирателей получены:

- **с данафлотом 067 М** - свинцовый концентрат с содержанием свинца 63,10%, цинка 13,25% при извлечении свинца 85,70%. Потери цинка в свинцовом концентрате составляют 2,25% при выходе свинцового концентрата 0,91%; цинковый концентрат с содержанием цинка 58,25%, свинца 0,69% при извлечении цинка 87,82%.

- **с аэрофином 3418А** - свинцовый концентрат с содержанием свинца 64,25%, цинка 9,75% при извлечении свинца 87,16%. Потери цинка в свинцовом концентрате составляют 1,50% при выходе свинцового концентрата 0,86%; цинковый концентрат с содержанием цинка 58,75%, свинца 0,53% при извлечении цинка 89,28%.

Установлено, что с использованием собирателя аэрофин 3418А содержание цинка в свинцовом концентрате снижается с 13,25% до 9,75% при одновременном повышении качества свинцового концентрата на 1,15 % с 63,10 % до 64,25 %.

В цинковом концентрате так же отмечаются положительные тенденции - снижается содержание свинца на 0,16% с 0,69 % до 0,53% при одновременном повышении качества концентрата на 0,5 % с 58,25 % до 58,75 %.

ТОО «Nova - Цинк» vydаны рекомендации по проведению промышленных испытаний с использованием собирателя аэрофин 3418А.

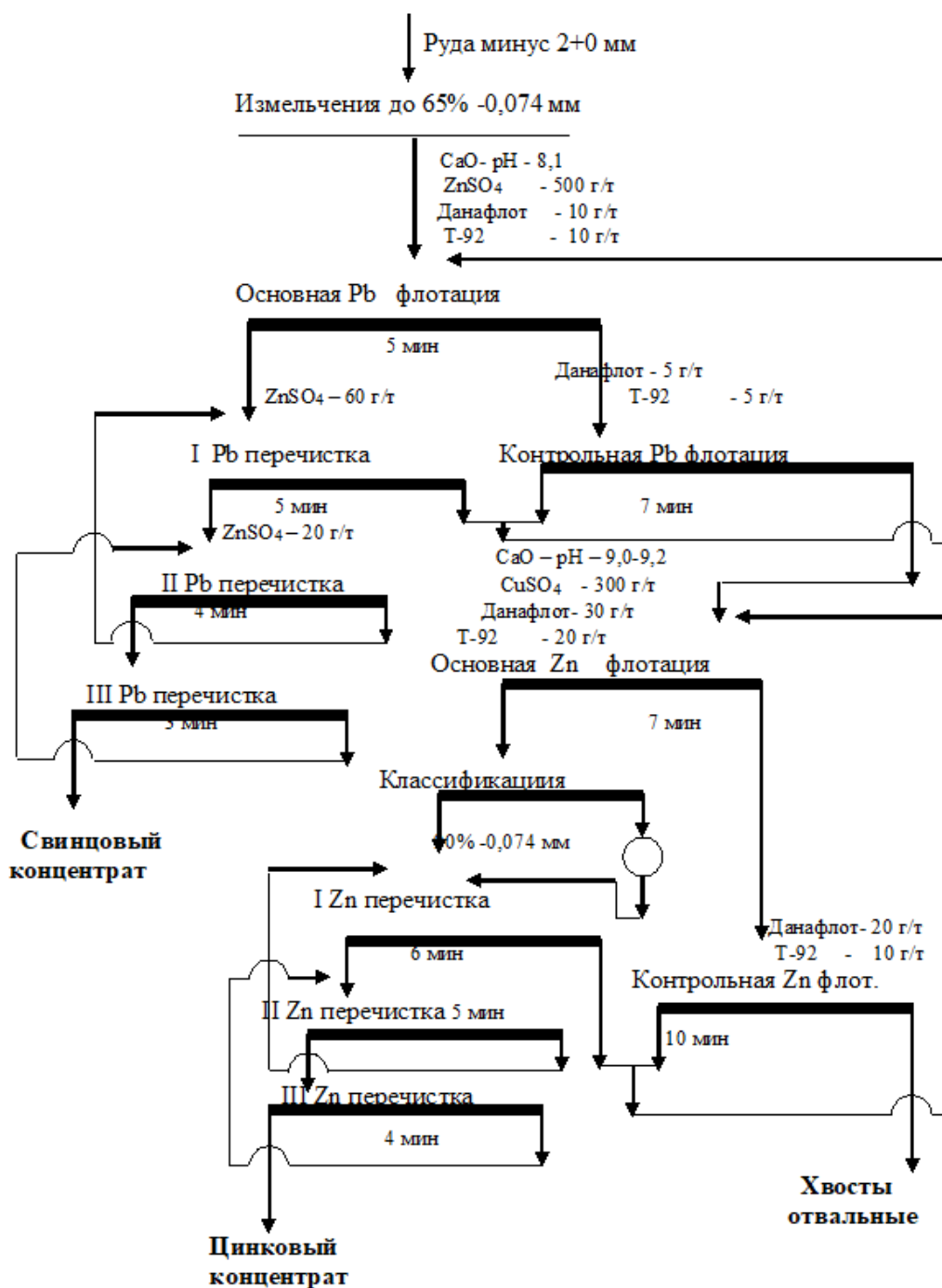


Рисунок – Схема замкнутых опытов

Литература

1. Ниязов А.А., Ли Э.М., Шалгымбаев С.Т. Агильбаев Б.Н., Шинжигитов Н.Б., Жусипов А.А./Анализ причин потерь металлов и пути их повышения при переработке серебросодержащих полиметаллических руд Акжалского месторождения//Материалы Геолого-горно-металлургической секции «Современные технологии и проблемы разведки, освоения и переработки недр РК» Международной научно-практической конференции «Устойчивое индустриально-инновационное развитие: тренды и технологии», Алматы –2016, С.225-231.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ КИСЛОТНОГО ОБОРОТНОГО РАСТВОРА УРАНОВОГО РУДНИКА ОТ ОТРАВЛЯЮЩИХ ИОНИТ ПРИМЕСЕЙ

А.Д. Алтынбек¹, К.А. Кадирбеков², К.Т. Тлеуханова³, Р.Н. Ажигулова³,
А.К. Кадирбеков², А.Ж. Прназарова², А.Ж. Абюров², А.А. Рыспаева²

¹ТОО «Семизбай –U»; ²ТОО «Казатомпром-Сорбент»

³Казахский национальный университет им. Аль-Фараби

В технологических растворах уранодобывающих предприятий основную массу элементов, загрязняющих ионообменных смол при извлечении урана представляют алюминий, железо, кремний, магний и кальций, содержание которых составляет от 100 до 1000 мг/л., марганец, ванадий, никель, медь и др. (в пределах 10 мг/л каждый), а также редкие металлы. Возможными формами нахождения активных компонентов дисперсной фазы в технологических растворах, по данным РФА, являются минералы в виде алюмосиликатов, сульфатов или в виде комплексных соединений алюминия, кремния, железа, кальция и др. Видимо, алюмосиликаты могут присутствовать в глинистой взвеси с общей формулой $Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ или состоят из молекул алюмокремниевой кислоты примерного вида $H_4Al_2Si_2O_9$. Установлено, что размеры более 90 % взвешенных частиц технологических растворов составляет менее 50 μm .

Анализ литературных источников показал, что эффективными флокулянтами могут быть полиакриламидные флокулянты. Флокулирующая способность полиакриламидных флокулянтов в промышленных дисперсных системах зависит от большого числа факторов, поэтому затруднена оценка влияния отдельных факторов на флокулирующий эффект. По этой причине возникает необходимость определения флокулирующей активности полиакриламидных флокулянтов на технологических растворах с непостоянным составом, в качестве которой был использован слабокислотный оборотный раствор, так как именно эти растворы нуждаются в очистке от примесей. При этом оценка влияния отдельных характеристик системы флокулянт-дисперсия на флокуляцию проводилась при сохранении неизменными других характеристик. За меру флокулирующего эффекта принимали степени удаления отравляющих смолу элементов, которые имеют концентрацию выше 10 мг/л. Изучены эффективности катионных, анионных и нейтральных полиакриламидных флокулянтов.

Результаты исследования показали, что с повышением дозы флокулянта степень удаления загрязняющих компонентов дисперсной фазы увеличивается по-разному в зависимости от вида элемента и природы рассмотренного флокулянта. Наибольшее снижение концентрации кремния (35%) и алюминия (34%) наблюдается при добавлении анионных флокулянтов. Выявлено, что лучше всех элементов флокулируется железо. Максимальное его значение достигает 77%.

Одни флокулянты эффективны при их низких концентрациях, а другие эффективны при высоких, третьи - действуют линейно. В рисунке представлен в качестве наглядного примера снижение концентрации кремния при добавлении флокулянтов различных типов.

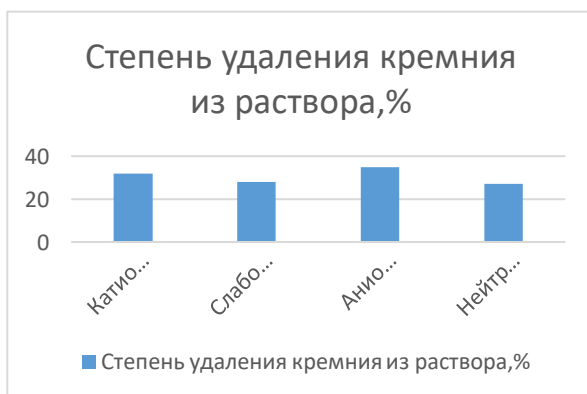


Рисунок 1 - Степени удаления (степени флокуляции) кремния на различных флокулянтах

Флокулянты анионного типа образуют с взвешенными и коллоидными частицами обратного раствора флокулы со средним размером частиц 200-1800 μm с максимумом при 600 μm . Нейтральные типы рассмотренных флокулянтов не образуют с загрязняющими компонентами видимых флокул, а катионные флокулянты образуют мелкие флокулы (100 μm) и незначительно снижают концентрацию компонентов твердой фазы (причем, при высокой дозе флокулянта).

Установлено, что по степени общей эффективности флокуляции (или по степени снижения содержания отравляющих ионит примесей), рассмотренные типы полиакриламидных флокулянтов, начиная с менее эффективного, располагаются в ряду: нейтральные – катионные – анионные.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ СОЛОМЫ РАСТЕНИЯ МИСКАНТУС ДЛЯ СОРБЦИИ ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

К.Е. Әбіт, М.К. Наурызбаев

*Казахский национальный университет им.Аль-Фараби
г. Алматы*

Проблема загрязнения водоемов техническими отходами настоятельно требует разработки эффективных дешевых очистных сооружений. Одним из основных компонентов очистки являются адсорбенты, в качестве которых обычно используется активированный углерод (АУ) и другие адсорбирующие материалы.

В последние годы АУ стали производить из сельскохозяйственных отходов: скорлупа кокосовых и грецких орехов [1-3], початки кукурузы [4], и многое другое [5, 6]. По сравнению с природными ископаемыми углями и другими традиционными видами сырья сельскохозяйственные отходы являются регенерируемыми природными ресурсами и технической альтернативой традиционному применению углеродосодержащих ископаемых в производстве пористых углеродных материалов.

Нами был разработан метод производства активированного угля (АУ) из растительного сырья - соломы *Мискантуса* [7]. Использование соломы *Мискантуса* в качестве основы для получения АУ обосновано и тем, что растение параллельно можно использовать для очистки почвы, поскольку корни и ризосфера эффективно поглощают и удерживают тяжелые металлы [8-10]. Мы проанализировали, как процесс получения АУ на основе соломы *Мискантуса* сопоставим с уже существующими методами получения АУ из других материалов. Как известно максимальная адсорбционная способность АУ зависит от структуры сырья и процессов его производства.

Рассмотрев важные факторы производства, влияющие на свойства и характеристики получаемых продуктов, включающий активацию продукта: физическая и химическая активация, провели сравнительную характеристику 21 метода получения АУ из различных материалов с применением диаграммы Хассе, являющейся визуальным представлением частичного порядка [11,12]. В качестве основы для сравнения разных методов были выбраны элементы, которые характеризуются группой показателей, характерных для изучаемых технологий получения АУ. Для оценки продуктивности методов получения АУ были выбраны четыре конкретных показателя:

1. Температура активации, которая, как считается, отражает потребление энергии для производства АУ.
2. Выход продукта (АУ).
3. Площадь поверхности АУ, как показатель сорбционных характеристик
4. Способ активации. Считается, что избегать использования химических веществ является предпочтительным.

Данные, использованные в исследовании, были получены из доступной литературы, включая данные из нашей работы по получению АУ из соломы *Мискантуса* [13].

Сразу отмечается, что выход продукта реакции и площадь поверхности являются наиболее важными показателями с практически одинаковой важностью, тогда как температура активации и метод активации играют лишь второстепенные роли. При этом физическая активация является наиболее приемлемой для предотвращения загрязнения окружающей среды и снижения себестоимости конечного продукта, при получении сравнительно высоких площадей поверхности АУ. Учитывая все факторы, необходимо выбирать оптимальные варианты соотношения себестоимости конечного продукта-АУ, выход продукта, его сорбционные свойства, а также вредность производства.

По итогам проведенной сравнительной характеристики с использованием диаграмм Хассе разрабатываемый нами метод получения АУ по сравнению с остальными методами при сравнении четырех характеристик находится на 11 позиции из 21, что является средним показателем.

Доводом в пользу получения АУ из соломы *Мискантуса* является следующее:

1. Активированные угли приготовлены с использованием возобновляемого растительного материала, который является быстро растущим, многолетним растением [7].

2. Растение *Мискантус* имеет высокую сорбционную емкость к ионам тяжелых металлов и органических веществ из почвы (поглощение корнями) [8-10]. В Казахстане ведутся работы по международному проекту НАТО по очищению загрязненных почв Казахстана с помощью данного растения [9]. Поэтому при выращивании *Мискантуса*, наряду с использованием корневой системы для очистки почв, используется и надземная часть биомассы, преобразованная в АУ - для очистки водных объектов [13].

3. Приготовление углей из традиционного сырья, фенол-формальдегидных смол является дорогим, и экологически вредным производством.

Экономически выгодные АУ на основе соломы *Мискантуса*, думается, найдут применение в различных отраслях, в особенности для обеспечения очистки сточных вод, воздуха, окружающей среды в целом.

Литература

1. Laine J., Yunes S. Effect of the Preparation Method on the Pore Size Distribution of Activated Carbon from Coconut Shell. Carbon. – 1992. - 30. – P. 601-604.
2. Boopathy R., Karthikeyan S. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. Env. Sci Pollut Res. . - 2013. - 20. - P. 533-542.
3. Lopez M.C., Labady M., Laine J. (1996). Preparation of activated carbon from wood monolith. Caron. -1996.-34. - P. 825-827.
4. Yang J., Qiu K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. Chemical Engineering Journal . – 2010. - 165. – P. 209–217.
5. Jonglertjunya W. Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous. Chiang Mai J. Sci. . - 2008. - 35(1) . - P.69-81
6. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. Renew. Sustain. Energy Rev. - 2007. - 11(9) . – P.1966–2005.
7. Jones M.B., Walsh M. Miscanthus for energy and fibre. – Origins and Taxonomy of Miscanthus. James & James Publishers, London. – 2001. - P. 2-9.
8. Pidlisnyuk B., Erickson L., Kharchenko S., Stefanovska T. Sustainable Land Management: Growing Miscanthus in Soils Contaminated with Heavy Metals // J. Environmental Protection, Special Issue in Environmental Remediation. – 2014. – 5. – P. 723-730.
9. New Phytotechnology for Cleaning Contaminated Military Sites. Project of NATO G 4687.
10. Nurzhanova, A., Pidlisnyuk, V., Abit, K. et al. Environ Sci Pollut Res. . - 2019. - 26. – P. 13320.
11. Brüggemann, R. and Voigt, K. Basic Principles of Hasse Diagram Technique in Chemistry. Combinat.Chem. High Throughput Screen. . - 2008. - 11. - P. 756-769.
12. Brüggemann, R. and Carlsen, L. An Improved Estimation of Averaged Ranks of Partially Orders, MATCH - Commun.Math.Comput.Chem. . - 2011. - 65. - P. 383-414.
13. Әбіт К.Е., Наурызбаев М.К. Технология получения активированных углей из соломы *Мискантуса* (*Miscanthus x giganteus*) // Вестник КазНТУ, Алматы. – 2018. - 4. - С.217-221

ЛИКВИДАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПОСЛЕДСТВИЙ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ АО «НАК «КАЗАТОМПРОМ»

Р.Б. Беремжанов, Е.Н. Панова, Ю.Г. Перменев

ТОО «Институт высоких технологий», Республика Казахстан, г. Алматы

Добыча полезных ископаемых горнорудными предприятиями АО «НАК «Казатомпром» сопровождаются изъятием земель, их нарушением, загрязнением и снижением продуктивности прилегающих территорий.

Для уменьшения негативных последствий этих процессов, Кодексом Республики Казахстан «О недрах и недропользовании» [1] закреплена общая обязанность недропользователя ликвидировать последствия операций по недропользованию на предоставленном ему участке недр.

Советом директоров АО «НАК «Казатомпром», была утверждена Дорожная карта по реализации Плана действий в экологической и социальной сферах (ESAP) АО «НАК «Казатомпром», в которой предусмотрено проведение работ по определению объектов и уровня воздействия на окружающую среду.

В рамках выполнения мероприятий Дорожной карты ESAP, Лабораторией экологических исследований Центра "Экологическое проектирование и мониторинг" ТОО «Институт высоких технологий» разработан проект корпоративного Стандарта «Методические указания по расчету сметной стоимости ликвидации и процедурам по регулярному анализу текущих затрат на ликвидацию предприятий (оценка обязательств ARO)», который в настоящее время находится в процессе согласования. Стандарт устанавливает единые требования к проведению ликвидационных и рекультивационных работ уранодобывающих предприятий при их ликвидации, описание видов работ и процедуры по расчету стоимости затрат на ликвидацию и последующий мониторинг экологического состояния нарушенных территорий.

Под ликвидацией понимается комплекс мероприятий, проводимых с целью устранения вредного воздействия операций по недропользованию на жизнь и здоровье человека, доведения до минимально возможного уровня негативных экологических последствий и приведения нарушенных земель в состояние, пригодное для их дальнейшего использования. В комплексе мероприятий по охране и рациональному использованию земельных ресурсов одним из наиболее важных является своевременная рекультивация нарушенных земель, которая должна планомерно осуществляться на основе проведения их инвентаризации и последующего локального периодического мониторинга.

Корпоративный Стандарт устанавливает, что реализация планов ликвидации должна начинаться с проведения технических исследований, выполнения программ анализа и мониторинга, по результатам которых ведется рабочее проектирование. В состав ликвидационных работ включается радиометрическое обследование, разборка зданий, демонтаж сооружений производственного назначения и оборудования, погрузка и вывоз образующихся отходов на соответствующие площадки захоронения, передача специализированным организациям крупногабаритного металлолома и оборудования, рекультивация земель, обеспечивающая адаптацию объектов к окружающей среде и возможность сдачи земельного участка его размещения землепользователю. Работы по ликвидации объекта должны выполняться в соответствии с требованиями ГН СЭТОРБ [2].

Послерекультивационный контроль проводится на объекте непосредственно после окончания всех работ по его рекультивации. Послерекультивационному контролю подвергаются рекультивируемые территории и подземные воды, а также могильник (ПЗРО) после его закрытия. Целью этого контроля является оценка эффективности мероприятий, выполненных для защиты персонала работающего по новому профилю предприятия, населения и окружающей среды от радиоактивных и химических загрязнений. Планирование ликвидации горнодобывающего предприятия должно осуществляться на всех стадиях его жизненного цикла. Ликвидация последствий операций по недропользованию может производиться до прекращения действия лицензии или контракта на недропользование с целью прекращения права пользования частью участка недр, а также с целью уменьшения объема работ по ликвидации (прогрессивная ликвидация).

Проведение прогрессивной ликвидации способствует:

- финансовой и операционной эффективности при доступных ресурсах для снижения общих затрат на рекультивацию и, соответственно, размера представляемого обеспечения ликвидации;
- получению ценной информации об эффективности отдельных видов технологических решений ликвидационных мероприятий, которые также могут быть реализованы в ходе окончательной ликвидации;
- улучшению окружающей среды, сокращая продолжительность вредного воздействия на окружающую среду.

Основными компонентами планирования ликвидации последствий недропользования являются:

- цель ликвидации;
- задачи ликвидации;
- выбранные мероприятия по ликвидации;
- критерии ликвидации.

Цель ликвидации признается достигнутой при выполнении всех поставленных задач ликвидации. Основу достижения цели ликвидации составляют принципы ликвидации, которыми необходимо руководствоваться при разработке плана ликвидации. Принципы ликвидации включают в себя:

- физическую стабильность;
- химическую и радиационную стабильность;
- отсутствие необходимости долгосрочного обслуживания;
- восстановление биоразнообразия на нарушенных землях;
- возврат земель в оборот;
- социальную стабильность.

С помощью данных принципов определяются четкие и измеримые задачи ликвидации для всех элементов будущего проекта ликвидации. Задачи ликвидации четко описывают, что будет достигнуто с помощью выбранных мероприятий по ликвидации. Они должны быть четко измеримы, достижимы и содействовать разработке критериев ликвидации. Успешность выполнения поставленных задач ликвидации устанавливается соответствием определенных для этих задач критериям ликвидации. Задачи разрабатываются для каждого объекта.

При разработке плана ликвидации недропользователь должен вовлекать заинтересованные стороны. Заинтересованные стороны участвуют в определении цели ликвидации, выработке и уточнении задач ликвидации, в выборе мероприятий по ликвидации, определении критериев и других аспектов планирования ликвидации. Участие заинтересованных сторон должно проходить в форме общественных слушаний, семинаров, круглых столов, встреч.

План ликвидации может пересматриваться по мере развития горных операций, но не реже, чем один раз в три года. Каждая последующая редакция плана ликвидации должна содержать более точный уровень детализации планирования ликвидации последствий недропользования по отдельным объектам участка недр, а также по объектам, подлежащим прогрессивной ликвидации в ходе горных операций. Величина сметной стоимости ликвидации определяется исходя из наилучшей оценки будущих затрат на ликвидацию предприятия и рекультивацию. Окончательная детальная сметная стоимость ликвидации составляется на основании паспортизации объектов ликвидации не позднее, чем за 1 год до назначенного срока окончания эксплуатации.

При проведении комплекса мероприятий, включая рекультивацию, недропользователь достигнет конечного результата, предполагающий выполнение всех задач ликвидации и возврат объекта недропользования, а также затронутых недропользованием территорий в состояние, насколько это возможно, самодостаточной экосистемы, совместимой с благоприятной окружающей средой и обеспечивающей безопасность жизни и здоровья населения.

Литература

1. Кодекс Республики Казахстан «О недрах и недропользовании» от 27 декабря 2017 г. № 125-VI (с изменениями и дополнениями по состоянию на 02.04.2019 г.).
2. Гигиенические нормативы «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности», утверждены приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан от 27 февраля 2015 года № 155.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ВАНАДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ РУДАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ, ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

А.А. Ермошкина, Т.В. Новикова, Е.В. Боровикова

Филиал РГП «НЦ КМПС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск

В настоящее время ванадий получил широкое применение. Одним из основных направлений применения является легирование сталей. Незначительное добавление ванадиевой лигатуры повышает прочностные параметры сталей, вязкость, износостойкость и другие характеристики. Наряду с этим его соли используют в химической и сельскохозяйственной отрасли, медицине, стекольном и лакокрасочном производстве, текстильной промышленности. В последнее время используется материал на основе диоксидов титана и ванадия в электронике. Данная система обладает способностью значительно увеличивать память и скорость компьютеров и других электронных устройств. Оксид ванадия (V) используется в качестве катализатора при производстве серной кислоты контактным способом, а также широко применяется в литиевых батареях и аккумуляторах. Соли ванадия являются токсичными.

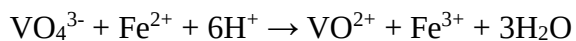
В химических лабораториях для определения содержания ванадия в пробах пользуются различными методами. Применяются фотометрические [1, 2] и титриметрические [3] методы анализа. В последнее время наибольшую актуальность приобрели спектральные методы анализа. Это связано с быстротой определения и низким пределом обнаружения. Спектральные методы основаны на возбуждении атомов ванадия в дуговом разряде или в высокочастотной индукционной плазме, разложении излучения в спектр фотографической или фотоэлектрической регистрации аналитических сигналов, пропорциональных интенсивности или логарифму интенсивности спектральных линий и последующем определении массовой доли элемента в образце с помощью градуировочных характеристик [1, 4].

В аналитических лабораториях филиала РГП «НЦ КМПС РК» «ВНИИцветмет» были проведены определения содержания ванадия в различных пробах разными методами.

Фотометрическое определение ванадия проводилось по СТ РК 1356-2005. Метод основан на образовании фосфоровольфрамовованадиевого комплексного соединения и измерении оптической плотности раствора при длине волны 400 нм. Анализ проводился как ускоренным, так обычным способом. Ускоренный фотометрический метод привел к незначительному занижению результата анализа, так как не был учтен фон в необработанном растворе. В ходе проведения анализа были получены данные на основе которых внесены уточнения в методику - рекомендуется сначала высушивать аликвотную часть раствора, предварительно нейтрализованную в тигле, а затем сплавлять с пероксидом натрия.

При определении ванадия титриметрическими методами была исследована возможность прямого титрования, т.е. без дополнительной обработки растворов, что существенно снижает длительность анализа. Кроме того, ванадиевые концентраты не рекомендуется подвергать сплавлению с пероксидом натрия, как это проводится при фотометрическом методе определения [2, 5, 6]. Концентраты, в основном, представляют собой оксид ванадия(V), который легко растворяется в 0,1 N растворе гидроксида натрия. Ванадаты же лучше растворять в серной кислоте (1:1).

Ванадий-содержащие руды и горные породы целесообразно сплавлять с пероксидом натрия для более полного вскрытия пробы и удаления мешающих примесей. Метод основан на восстановительном титровании ванадия в степени окисления +5 до ванадия +4 солью Мора в кислой среде по реакции:



Мешающие примеси: марганец и хром - устраняли добавлением этилового спирта при кипячении.

Метод ИСП-АЭС совпадает по точности с фотометрическим методом, но наиболее экспрессный. Поскольку ванадий является спутником в железных рудах, а железо, в свою очередь,

мешает определению, то требуется дальнейшее исследование влияния больших количеств железа в пробах при определении ванадия.

Большие содержания ванадия целесообразно анализировать титриметрическими методами, т.к. большое разбавление при подготовке к спектральным методам (в частности, ИСП) ведёт к искажению результатов. Для фотометрических методов возможно построение градуировочных графиков с учетом большого количества анализируемого элемента. Результаты анализа фотометрическим и титриметрическим методами находятся в пределах допуска.

При любом методе анализа следует отделять ванадий от мешающих примесей.

Выбор оптимальной методики определения ванадия напрямую зависит от содержания последнего в пробе. Спектральными методами можно определить ванадий от 0,001 масс. % или 0,0001 мг/дм³. Верхний предел обнаружения для данного метода будет определен в зависимости от дальнейших исследований влияния мешающих примесей. Фотометрический метод позволяет определить ванадий от 0,02 до 3 масс. % оксида ванадия или от 0,2 до 30 г/дм³, титриметрический метод – от 0,5 до 60 масс. % или от 0,1 до 20 г/дм³ ванадия.

В целом, сравнивая равные диапазоны выполнения измерения анализа, можно сделать вывод, что приведенные методики согласуются друг с другом.

Литература

1. ГОСТ 14657.13-96 Боксит. Методы определения оксида ванадия (V). – Минск, 1996.- 13 с.
2. ГОСТ 18262.9-88 Руды титаномагнетитовые, концентраты, агломераты и окатыши железованадиевые. Методы определения пятиокси ванадия.- М.: Изд-во стандартов, 1998. - 78 с.
3. Ляликов Ю.С., Сакунов, В.И., Ткаченко Н.С. Анализ железных и марганцевых руд. – М.: Металлургиздат, 1954. – 272 с.
4. ГОСТ 9853.24-96 Титан губчатый. Спектральный метод определения ванадия, марганца, хрома, меди, циркония, алюминия, молибдена, олова, магния и вольфрама. Минск, 1996. - 7с.
5. ГОСТ 23581.21-81 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения пятиокси ванадия. – М.: Изд-во стандартов, 1981. - С. - 83. - 94с.
6. СТ РК 1356-2005 Руды и горные породы. Методы определения ванадия. – Астана, 2005. – 12 с.

ИСПЫТАНИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СПЕЦКОКСА В ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА

**А.А. Жарменов¹, А.Ж. Терликбаева¹, С.В. Ефремова¹, А.А. Кабланбеков¹, К.К. Анарбеков¹,
Л.В. Бунчук¹, Ю.И. Сухарников¹, Л.Б. Кушакова², В.А. Шумский²**

¹РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», ул. Жандосова, 67, 050036, Алматы

²Филиал РГП «НЦКПМС РК» «ВНИИцветмет», ул. Промышленная, 1, 070002, г. Усть-Каменогорск

На основе мелочи спецкокса, производимого в филиале РГП «НЦКПМС РК» «Центр металлургии» для использования в качестве восстановителя в металлургических процессах, по разработанной технологии синтезирован углеродный сорбент УСК-Н₂O. Ранее на примере модельных золотосодержащих растворов было показано, что новый сорбент достаточно активен в процессе извлечения золота. Целью настоящей работы явилось изучение сорбционной способности сорбента УСК-Н₂O в отношении ионов золота на примере продуктивных растворов.

Исследования проводили в лабораторных условиях и на опытно-промышленной установке филиала РГП «НЦКПМС РК» «ВНИИцветмет». В лабораторных экспериментах в качестве исходного использовали продуктивный золотосодержащий щелочно-цианистый раствор следующего состава, мг/дм³: Au - 17,9; Cu - 112; Zn - 34; Ag - 2. Путем разбавления исходного раствора приготовлена серия растворов с содержанием Au ~2, ~4, ~6, ~8, ~10 мг/дм³ с рН 11. Сорбцию в статических условиях выполняли при комнатной температуре, варьируя время контакта сорбент:раствор (30, 60, 90 мин), а также соотношение количества сорбента и раствора (m (г):V (см³) = 0,2:20; 0,3:20; 0,4:20).

Путем построения изотерм адсорбции было определено, что величина адсорбции закономерно растет с повышением равновесной концентрации адсорбтива. Причем, при более высоком соотношении сорбент:раствор (m:V=0,4:20) наблюдался более крутой подъем изотермы при увеличении равновесной концентрации ионов золота. Равновесная концентрация при извлечении золота из раствора с C_{исх}(Au) ~18 мг/дм³ сократилась до 2 мг/дм³, сорбционная же емкость сорбента не превысила 0,8 мг/г. Наиболее равномерно и существенно величина адсорбции изменялась при соотношении m:V=0,2:20, достигнув в среднем значения 1,2 мг/г при времени сорбции 30 мин и 60 мин. Данный факт указывает на необходимость использования оптимального соотношения массы сорбента и объема раствора. Чем больше масса сорбента, тем, соответственно, большее количество адсорбтива он поглощает, проявляя при этом более низкую сорбционную емкость.

Для количественного описания равновесия сорбции ионов золота на поверхности углеродного сорбента УСК-Н₂O при извлечении из продуктивных растворов применяли модели изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. По изотермам, построенным на основании результатов сорбционного извлечения ионов золота из растворов с содержанием Au от 2 до 18 мг/дм³ при постоянной температуре в течение 60 минут при наиболее оптимальном соотношении сорбент:раствор=0,2:20, рассчитаны константы уравнений Ленгмюра ($a_m=3,2$ и $K_L=0,1911$) и Фрейндлиха ($K_F=2,2255$ и $1/n=0,49$). Значения данных показателей свидетельствуют о том, что сорбция ионов золота из продуктивного раствора тестируемым сорбентом протекает благоприятно.

Сорбционное извлечение золота из продуктивного раствора в динамических условиях изучали при проведении эксперимента в сорбционной колонке диаметром 17 мм и высотой 123 мм, заполненной сорбентом фракцией -5+2 мм, объемом 25,8 см³. Продуктивный раствор, содержащий (мг/дм³) Au - 5,85; Ag - 0,34; Cu - 38,07; Zn - 10,25, непрерывно подавали в колонку снизу вверх со скоростью 100 см³/час. Фильтраты после сорбции анализировали на атомно-адсорбционном спектрометре Agilent Technologies 240 FSAA.

Динамическая обменная емкость по золоту на данном растворе составила 22,7 г на 1 м³ углеродного сорбента или 100 г/т. Полное насыщение углеродного сорбента ионами золота было достигнуто после пропускания 279 удельных объемов (удельный объем - отношение объема пропущенного раствора к объему сорбента). Полная динамическая обменная емкость по золоту

достигла 1632 г на 1 м³ углеродного сорбента или 4600 г/т. При этом извлечение серебра составило 41,6%, меди – 2,4%, цинка – 14,4%. Полученные результаты указывают на высокую сорбционную способность синтезированного на основе мелочи спецкокса сорбента в отношении ионов благородных металлов.

Для испытаний углеродного сорбента УСК-Н₂О в сорбционной технологии извлечения благородных металлов на опытно-промышленной установке филиала РГП «НЦКПМС РК» «ВНИИцветмет» были наработаны опытные партии сорбента (100 г) и раствора (200 дм³, рН 10-11) из золотосодержащей руды одного из казахстанских месторождений. Приготовленный раствор имел типичный состав неблагоприятных для переработки растворов с высоким содержанием меди, на которых работают многие отечественные золотоперерабатывающие предприятия, мг/дм³: Au - 2,6; Ag – 0,42; Cu – 490. Содержание NaCN – 0,06%.

Сорбцию вели с использованием каскада из пяти последовательно соединенных сорбционных колонн в непрерывном режиме в течение 10 суток. Продуктивный раствор подавали в первую колонну изначально при максимально допустимой для процессов сорбционного извлечения золота в условиях промышленного предприятия удельной нагрузке (удельная нагрузка - отношение объема раствора, пропускаемого через колонну в единицу времени, к объему слоя сорбента) 16 ч⁻¹, что соответствовало скорости подачи раствора 1,25 дм³/ч. Далее раствор самотеком поступал из одной колонны в другую. В целях контроля и управления процессом каждые 24 ч (сутки) выполняли анализ на содержание золота и примесных элементов в объединенном растворе после сорбции на выходе из последней колонны каскада. По завершению испытаний углеродный сорбент также анализировали на содержание присутствующих металлов.

Полученные в ходе испытаний на опытно-промышленной установке данные подтвердили результаты лабораторных исследований. Синтезированный сорбент обеспечивает высокое $\geq 90\%$ извлечение золота из щелочно-цианистого раствора, практически не сорбируя примесные элементы. Доля благородных металлов на сорбенте после работы каскада в течение 10 суток составила 99,99%, из которых 94% приходится на золото. Достигнутое в условиях проведенных испытаний содержание золота в сорбенте составило 2900 г/т, что соответствует практике работы золотоперерабатывающих предприятий на растворах аналогичного состава.

При снятии благородных металлов с поверхности отработанного сорбента, апробированного разными способами (гидроксидом натрия при кипячении при 94 °С и в автоклаве при 180 °С, смесью этилового спирта с гидроксидом натрия при 70 °С), были получены растворы, пригодные для электролиза или использования в качестве элюирующего раствора для более полного обогащения золотом.

Предварительные технико-экономические расчеты показали, что себестоимость углеродного сорбента из мелочи спецкокса в 5 раз ниже стоимости угля Norit RO 3515, применяемого в горнодобывающей промышленности для экстракции золота из цианидных растворов. Учитывая одинаковую сорбционную емкость по золоту сопоставляемых сорбентов, УСК-Н₂О можно рекомендовать для тестирования в ходе опытно-промышленных испытаний в технологии кучного выщелачивания золота на золотоизвлекательных фабриках Казахстана.

Работа выполнена в рамках программы 0066/ПЦФ-ОТ-18 по договору с МИИР РК.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ И ВЕЛИЧИНЫ НАВЕСКИ НА ПОТЕРИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ПРИ ИХ ПРОБИРНО-ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ В УГЛЯХ АКТИВИРОВАННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ

М.С. Жарликов, М.В. Гурова, Е.Г. Александрова

*Филиал Республиканского государственного предприятия на праве хозяйственного ведения «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Комитета индустриального развития и промышленной безопасности Министерства индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов» (Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет»), г.Усть-Каменогорск, Республика Казахстан
e-mail: vcm_chimanlab@mail.ru*

Цианирование широко применяется для извлечения благородных металлов из руд и концентратов. Принципиально новым этапом развития цианирования стало использование сорбентов для извлечения растворённого золота из растворов и пульп. Сорбционная технология позволяет перерабатывать наряду с легкоцианируемыми, также глинистые и сорбционно-активные руды; в качестве сорбентов при этом используются активные угли и ионообменные смолы.

Активные угли имеют ряд преимуществ, а именно: они менее чувствительны к наличию примесей, предусматривают более простую схему десорбции, а также имеют меньшую стоимость. В настоящее время применение активных углей для извлечения золота является стандартной практикой, как в России, так и за рубежом.

Насыщенные угли принадлежат к разновидности богатых материалов и содержат в своем составе значительное количество благородных металлов и сопутствующие цветные металлы.

Неотъемлемым условием аналитического контроля золотоизвлекательного производства (участок сорбции) является регулярное определение содержания в угле благородных металлов. В настоящее время при анализе активированных углей применяют следующие методы:

- 1) прямое пробирно-гравиметрическое определение золота и серебра;
- 2) предварительное сжигание пробы с последующим анализом остатка;
- 3) окисление пробы кислотами и последующее определение содержаний золота и серебра в получаемых растворах.

Согласно проведённому анализу нормативной документации, массовый анализ материалов на определение содержаний золота и серебра производится современными инструментальными методами – атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой, а также внедряющимся энергодисперсионным рентгеноспектральным флуоресцентным (ЭДРСФА). Однако и классический пробирный метод сохраняет своё значение как арбитражный, особенно при анализе таких богатых и неоднородных материалов, как активированные угли.

В связи с отсутствием единых нормативных документов на определение содержаний золота и серебра в активированных углях предприятия изготовители и переработчики пользуются внутренними документами, что в дальнейшем приводит к возникновению спорных ситуаций.

Нами были определены оптимальные условия для проведения тигельной плавки активированных углей (подобраны навески и состав шихты).

В рамках проведения данной работы был изучен вопрос возникновения потерь золота и серебра при проведении анализа в зависимости от степени измельчения материала, массы навески, состава шихты, температурных режимов.

Итогом проведённой работы стала разработка универсальной методики «Методика выполнения измерений массовой доли золота и серебра в углях активированных золотосодержащих пробирно-гравиметрическим методом» зарегистрированной в реестре Республики Казахстан за номером № KZ.07.00.03692-2018 от 28.06.2018 г., в которой предложены оптимальные параметры проведения анализа и учёта потерь.

Погрешность методики не превышает значений, нормированных для богатых золотосодержащих материалов (шламы медных производств).

Данная методика рекомендована к использованию в качестве контрольной и арбитражной, на данном этапе подана заявка на её перевод в статус ГОСТа.

Литература

1. Бывальцев, Александр Владимирович. Оптимизация угольно-сорбционной технологии извлечения золота: диссертация кандидата технических наук: 05.16.02 / Бывальцев Александр Владимирович; [Место защиты: Иркут. гос. техн. ун-т].- Иркутск, 2010.- 140 с.: ил. РГБ ОД, 61 11-5/705.
2. Нормы допустимых расхождений между результатами анализов продуктов медной промышленности и свинцово-цинковой промышленности на содержание основных компонентов. – М., 1975. – 25 с.
3. Пробоотбирание и анализ благородных металлов: справочник / И.Ф. Барышников [и др.]. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1978. – 430 с.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ НИЗКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ИЛОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ ГРЯЗЕЙ (ПЕЛОИДОВ)

Ж.К. Каирбеков¹, И.М. Джелдыбаева^{1,2}, Д.З. Абильмажинова², А.С. Малолетнев³

¹ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, г.Алматы, Казахстан

²Казахский женский педагогический университет г.Алматы, Казахстан

³Московский Горный Институт НИТУ МИСИС, г. Москва, Россия

abilmazhinova.1985@mail.ru

Пелоидотерапия или грязелечение один из самых древнейших методов лечения естественными природными факторами, которые обладают наибольшим адаптогенным потенциалом, являясь привычными раздражителями, оказывают выраженное тренирующее воздействие[1,2]. Пелоидотерапия можно считать универсальным методом оздоровления организма, поскольку спектр заболеваний, при которых наблюдается положительный эффект, достаточно широк[3]. Лечебные грязи обладают иммуномодулирующим действием, вызывая естественные адаптационные реакции организма человека, оказывает противовоспалительные, десенсибилизирующее, противоопухолевое, обезболивающее и рассасывающее действие, улучшают гемо- и лимфодинамику, снижают активность экссудативного и инфильтративного процессов, размягчают спаечные структуры. Грязелечение успешно применяется при лечении различных патологий; при артритах, заболеваниях дыхательных путей, дерматологических заболеваниях, желудочно-кишечных заболеваниях, гинекологии, трофических язвах, гепатите, воспалительных заболеваниях легких, пародонте.

Лечебные эффекты грязей обусловлены совокупностью действия тесно связанных между собой термического, механического, химического и биологического факторов. В зависимости от физико-химического состава грязей выраженность биологических реакций каждого из них различна. В литературе описаны исследования, посвященные изучению состава лечебных грязей, но все они характеризуют минеральный компонент грязи, и практически не затрагивают функциональную способность органического компонента. Недостаточная изученность органических веществ лечебных грязей являлась причиной недооценки их в механизме действия на организм. Если несколько лет назад гуминовые вещества использовались в основном в сельском хозяйстве и животноводстве, то сегодня их применение оказалось востребованным в фармации. Изучение их физико-химических и фармакологических свойств позволит повысить эффективность и доступность пелоидотерапии для пациентов противопоказаний, сделать лечение дозированным. Пелоидепрепараты легче упаковываются и транспортируются, не требуют специальных условий для их хранения. В грязелечебницах отработанной материал (грязи) утилизируется, хотя в нем сохраняются ценные вещества. Выделенные из этих «отходов» действующие компоненты в дальнейшем могут быть использованы для выделения гуминовых веществ и получения пелоидопрепаратов.

Казахстанский рынок лекарственных средств наполнен антиоксидантными препаратами зарубежного происхождения, что отражается на их окончательной цене, которую платит потребитель. Стране нужны отечественные лекарства, способные составить достойную конкуренцию. В силу этого, исследования по созданию инновационных лекарственных средств на основе гуминовых веществ пелоидов приобретают особую важность и актуальность. В связи с этим нами были исследованы выделения гуминовых веществ из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей озера «Сак» по методике.

Сакское грязевое месторождение расположено в Сакском районе Республики Крым, в 45 км к северо-западу от г.Симферополя и в 20 км к востоку от г.Евпатории. Месторождение приморское, бессточное, с искусственно регулируемым гидролого-гидрохимическим режимом. Балансовые запасы лечебных грязей составляют: в Восточном (Курортно) бассейне 986 тысяч м³ и в Западном (Заводском) 3735 тысяч м³.

Внешне грязь выглядит как однородная мягко-пластичная масса темно-серого цвета, прослойками черной, с запахом сероводорода и с небольшим отстоем жидкой фазы. Влажность

грязи низкая – 38,14 %, объемный вес – 1,73 г/см³, сопротивление сдвигу 1973 дин/см² при норме 1500-1400 дин/ см². Теплоемкость, зависящая от величины влажности, небольшая 0,51 кал/г-град, реакция среды нейтральная (рН – 7,45), окислительно-восстановительный потенциал отрицательный (Eh – 180 мВ). Гидрофильный коллоидный комплекс по своей величине (22,27 % от сухого вещества) оказался несколько меньше по сравнению с обычным дл натуральной сакской грязи (25%). Засоренность минеральными частицами размером 0,25-5,0 м составляет 2,5% при норме не более 3%; минеральные включения размером более 5 мм отсутствуют. В грязи обнаружены бальнеологически ценные компоненты: органические вещества – 3,28 % от сухого вещества; сульфиды железа - 0,69% от сухого вещества; минерализация грязевого раствора относится к категории соленасыщенной разновидности – 187,505 г/дм³; борной кислоты – 0,115 г/дм³, что соответствует кондиционным показателям.

Для получения растворов гуминовых веществ пелоидов, точные навески отдельных фракции гуминовых веществ заливали определенным количеством 0,05М NaOH. Колбу с препаратами помещали на водяную баню, оставляли на сутки до полного растворения субстанции. Однократно фильтровали через бумажный фильтр (белая лента), доводили рН до 7,4, затем разбавляли водой очищенной до 100 мл. Далее ИК-спектроскопическим методом анализа были исследованы исходный пеллоид и гуминовые вещества выделенные из него. Анализ проводили на оборудование Tensor II фирмы Bruker (США) регистрация спектров проводилась в диапазоне 600-3600 см⁻¹ с использованием дифракционной решетки.

В исходном спектре пелоида обнаружены 12 пиков поглощения в области 3391-621 см⁻¹, а в спектре гуминовой кислоты обнаружены всего лишь 7 пиков в области 3407-609 см⁻¹. Согласно ИК-спектрам исходного пелоида и выделенного из него гуминовой кислоты, выявлены общие полосы поглощения в области 3400 см⁻¹, которое обусловлено присутствием первичных амилов, которое проявляется за счет С=О колебаний карбонила амидной группы О=C=N, что свидетельствует о сохраненности в молекулах гуминовых кислот отдельных фрагментов протеинов. В спектрах пелоида полосы поглощения в области 1625 см⁻¹ свидетельствует о наличии связи С=С сопряженная с фенилом, полоса поглощения 1475 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям ароматического кольца (пульсационные колебания углеродного скелета), полоса поглощения 1008,58 см⁻¹ соответствует ароматическим соединениям, плоскостные деформационные колебания С-Н в области 1070-1000 (9,35-10,00) см⁻¹, 5 пиков в области 873,64-748,98 см⁻¹ соответствуют нитросоединениям R-NO₂ в области 920-830 (10,88-12,05) и нитратам R-O-NO₂ (полосы переменной интенсивности) и в области ~660 (~15,15) с. нитрозаминам R₂N-N=O, ~620 (~16,13) δ_{O=C-N}, сл. амидам IV. Остальные 5 пиков относящиеся как к пелоидам, так и гуминовым веществам в области 693,43-609,15 см⁻¹ подтверждают наличие алкинов ≡C–H. В спектре гуминовой кислоты появилась полоса поглощения в области 1717,25 см⁻¹, которое соответствует валентным колебаниям карбонильной группы α,β-непредельные С=C-COOH. Анализ молекулярной структуры гуминовых веществ пелоидов с помощью ИК-спектрокопии показал, что их макромолекула состоит из каркасных олефиновых и ароматических фрагментов со значительной долей неокисленных алифатических группировок, а также содержанием ароматической структуры со значительным содержанием карбоксильных групп.

Таким образом, предлагаемый способ получения препаратов гуминового ряда из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей (пелоидов) позволяют получить в условиях курортов очищенные, терапевтически высокоэффективные эколого-экономически выгодные препараты для физиотерапии.

Литература

1. Дубищев А.В., Меньших Л.В.. Исследование влияния гуминовых веществ пелоидов на экскреторную функцию почек/ // Известия самарского научного центра РАН.-Самара,2010.-Т.12,№1 (8).-С.2023-2026.
2. Лещинский А.Ф., Зуза З.И.. Пелоидо- и фармакотерапия при воспалительных заболеваниях/ Киев,1985.-184с.
3. Каленини С.В. Физиология грязелечения как частный случай неспецифической адаптации практике / Вопр.курортологии.-1999.-№6.-С.35-37.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОХЛОРИНАЦИИ УПОРНОЙ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ В НЕПРЕРЫВНОМ ЗАМКНУТОМ ЦИКЛЕ НА УКРУПНЕННОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ

Д.В. Куимов, А.О. Теут, М.А. Федько, С.В. Мезенцева

Министерство индустрии и инвестиционного развития республики Казахстан

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья

Республики Казахстан»

Филиал «Восточный научно-исследовательский

горно-металлургический институт цветных металлов»

vcmnauka2008@mail.ru

Способом, совмещающим процессы разложения золотосодержащих минералов и выщелачивания золота в раствор, является электрохлоринация. Избежать применения газообразного хлора позволяет ведение процесса в электролизере, в который руда подается в виде пульпы в солевом растворе (например, NaCl). Хлор, образующийся в процессе диссоциации соли, является активным окислителем, разрушающим кристаллическую решетку вмещающих золото минералов, и образует с золотом хлор-комплекс, который легко извлечь из раствора традиционными методами (например, сорбцией на анионит). При этом мышьяк (при переработке арсенопиритов) вместе с железом концентрируется в анодном осадке, образуя соединение (арсенат железа), отличающееся повышенной устойчивостью к вымыванию в природных условиях.

В качестве объекта исследования использовалась упорная руда следующего химического состава г/т, % : Au 1,35; Ag 1; As 0,3; Fe 4,64; S_{общ.} 0,1; SiO₂ 58,52; C_{общ.} 1,17; Ca 1,84; K 1,77; Na 1,59; Zn, Cu, Pb, Ni, Sb <0,01.

Условия электрохлоринации:

- фракционный состав измельченной руды – 0,074 мм = 95%;
- состав хлоридного электролита, содержание в растворе NaCl – 200 г/л;
- плотность рудной пульпы – Т:Ж=1:6;
- катодная плотность тока – 6000 А/м²;
- анодная плотность тока – 2500 А/м²;
- продолжительность процесса – 120 минут.

Проведенные исследования на лабораторной установке непрерывного действия с оборотом электролита показали среднее извлечение золота в раствор за 8 часов непрерывной работы установки составило 88%.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКОВЕСНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПРОППАНТОВ**Г.К. Малдыбаев, Р.А. Шаяхметова, А.С. Степаненко, П.А. Осипов, А.А. Мухаметжанова***РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья
Республики Казахстан», г. Алматы, Казахстан*

В последние годы наблюдается увеличение спроса на среднеплотные и легковесные проппанты, демонстрирующие повышенную степень переноса и улучшенное размещение расклинивающего агента в трещине [1, 2].

Представленные на рынке проппанты производятся в основном из алюмосиликатного или магнийсиликатного сырья, причем использование природного магнийсиликатного сырья, являющегося доступным и не требующим значительных затрат на переработку, позволяет получать конкурентный в ценовом отношении продукт [2-4].

Республика Казахстан располагает значительными запасами магнезиального и алюмосиликатного сырья.

При эксплуатации Житикаринского месторождения хризотил-асбеста образовалось свыше 210 млн. тонн (хвосты обогащения) техногенных отходов. В этих отходах содержится до 1 млн. тонн магния при среднем содержании 36-40 % MgO, которые могут быть сырьем для производства магнезиальных проппантов, что позволит нефтегазовой промышленности Казахстана отказаться от импорта.

Поэтому в задачу исследований входило получение среднеплотных и легковесных керамических проппантов с насыпной плотностью до 1,5 г/см³ из шихты на основе смеси природного магнийсиликатного сырья - техногенных отходов хризотил-асбеста и руд кор выветривания месторождения Кундыбай, состоящих преимущественно из каолинита.

На первом этапе проводили предварительный обжиг шихты, состоящей из отходов обогащения серпентина (магнезиальных силикатов) месторождения Житикара и каолиновой глины месторождения Кундыбай для удаления химически связанной воды. Температура обжига составила 950°C. Для полного удаления химически связанной воды, в обоих случаях, выдерживали 2 часа.

Экспериментальным путем установлено, что наиболее предпочтительным способом регулирования плотности магнезиальных проппантов без использования порообразующих, спекающих и уплотняющих сырьевые гранулы добавок является изменение состава исходной шихты с использованием природного сырья. По содержанию магния и щелочных оксидов, наиболее предпочтительными для получения среднеплотных проппантов являются соотношения серпентина и каолиновой глины 60/40 и 65/35.

Шихту готовили путем совместного помола обожженного серпентина и глины до фракции не более 45 мкм, содержащей 10 масс.% фракции менее 5 мкм. Время совместного помола – 6 мин. Применяли наиболее эффективные связующие компоненты в виде 15% раствора лигносульфоната натрия (при влажности массы 22 - 24%) и смесь 10% сульфат-целлюлозного щелока и жидкого стекла (при влажности массы 24 - 26%). Эти связующие обеспечивали активацию процесса зародышеобразования гранулы, интенсификацию развития коагуляционных структур с пластифицирующими прослойками, способствовали снижению коэффициента трения между частицами и создавали более плотную упаковку частиц в гранулах. Чем плотнее получаются гранулы, тем меньше образуются поры и трещины в гранулах при обжиге, которые в дальнейшем влияют на стойкость к разрушению.

Перед грануляцией шихту пропускали через установку дезинтеграционно – вибрационного типа на ситах размерами - 2,0; -1,0; -0,5; -0,25. При этом образовывалась пластичная масса, которая равномерно связывала мелкие частицы, а при пропускании через вибрационный стол на ситах образовывались тела с сферичной округлостью, уплотняя между собой эти частицы. Оставшиеся после расситовки фракции зерен с размерами менее 0,25 мм, повторно отправляли для приготовления шихты. Установка дезинтеграционно – вибрационного стола обеспечила получение проппантов с определенным классом крупности от 2 мм до 0,4 мм, сферичностью 0,7-0,9. В гранулятор тарельчатого типа подавали уже готовые фракции с размерами зерен менее 2 мм.

Процесс грануляции длился от 10 до 30 минут, при этом образовывались уже достаточно сферичные гранулы, которые дополнительно уплотнялись при вращении, падении и истирании между собой.

Для получения готовых магниезильных проппантов проводили окислительный обжиг в муфельной печи в интервале температур 1250 – 1280 °С, при выдержке по времени 2 часа и скорости нагрева 600 °С/час. При этом получили гранулы, обладающие достаточно сферичной формы, без каких-либо пор и трещин, а также имеющие низкую насыпную плотность. Полученные продукты показаны на рисунке 1, анализ приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-механические характеристики проппантов

Температура обжига проппантов	Свойства проппантов фракцией 20/40 (0,4 – 0,8 мм)			
	сферичность и округлость гранул	насыпная плотность, г/см ³	разрушаемость гранул при сжатии в 32 МПа, %	разрушаемость гранул при сжатии в 42 МПа, %
1200	0,7-0,8	1,32	20,1	23,6
1250	0,7-0,9	1,24	15,0	18,0
1280	0,7-0,9	1,26	12,0	16,3



а) x2- увеличение



б) x10-кратное увеличение

Рисунок – 1 Проппанты, полученные после обжига

Как видно из вышеприведенных данных, проппанты полученные после спекания 1250-1280°С, имеют достаточно сферичную форму и упакованы плотно без каких-либо пор и трещин (рисунок 1: а, б), а также имеют сравнительно низкую насыпную плотность (таблица 1), что говорит о возможном использовании их в качестве расклинивающих агентов при добыче нефти или газа методом гидравлического разрыва пласта.

Литература

1. Патент № 2613676 RU. Способ изготовления магнийсиликатного проппанта и проппант. / Пейчев В.Г., Плотников В.А., Эдуард Викторович Глызин Э.В. -Опубл. 21.03.2017 г. -Бюл. № 9.
2. <http://oilloom.ru/77-geologiya-geofizika-razrabotka-neftyanykh-i-gazovykh-mestorozhdenij/94-gidravlicheskiy-razryv-plasta-grp>. (от 05.03.2018 г.)
3. Патент № 2463329 RU. Способ изготовления высокопрочного магнийсиликатного проппанта. / Плотников В. А., Плинер А. С., Пейчев В. Г., Плинер С. Ю. -Опубл. 10.07.2014 г. -Бюл. № 19.
4. Патент № 0241157 US. Проппант и способ получения проппанта / Можжерин В. А., Мигаль В. П., Новиков А. Н., Салагина Г. Н. - Опубл. 10.06.2014 г.- Бюл. № 16.

Работа выполнена в рамках программы 0066/ПЦФ-ОТ-18 по договору с МИИР РК.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

С.С. Мукатай, Х.К. Оспанов, А.К. Жусупова

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

В настоящей работе рассмотрены и использованы материалы двух научных открытий – средней атомной энергии образования минералов (далее $\Delta_f \overline{G}^0$) (кДж/моль*атом (на уровне атома) и рассчитанное значение нового химического сродства реакции (далее $\Delta_r G^0/n$) (кДж/моль) на уровне электрона) [1-3] для создания научной основы переработки селенсодержащего сырья. $\Delta_f \overline{G}^0$ позволяет осуществить прогноз различия реакционной способности минералов, в частности минералов селена по отношению к данному реагенту. Далее использовано $\Delta_r G^0/n$ для прогноза выбора эффективно действующих реагентов при вскрытии минералов селена (без проведения эксперимента).

До настоящего времени для извлечения селена используются пирометаллургические методы, включая методы обжига, автоклавного выщелачивания и в исключении использования не только токсичных, но и неэффективных реагентов, также в исключении трудности разделения селена. В связи с этим наиболее выгодным является гидрохимический метод вскрытия минералов селена при комнатной температуре с использованием дешевых, менее токсичных и доступных реагентов.

Цель и задачи работы – создание научной основы переработки селенсодержащего сырья, которые позволяет разработать новую технологию с наименьшими затратами времени.

Из вышесказанного следует заключить, что $\Delta_f \overline{G}^0$ и $\Delta_r G^0/n$ всегда будут иметь ту же последовательность, что и скорость процесса, иначе говоря, последовательность изменения $\Delta_r G^0/n$ будет совпадать с последовательностью изменения скорости процесса.

На основании сравнения величины $\Delta_f \overline{G}^0$ составлен новый термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов селена (в пределах сходных веществ). Так, например, анализ термодинамического ряда показывает, что реакционная способность селенидов уменьшается в направлении от тиманнита до штиллента: $\text{HgSe} > \text{CuSe}_2 > \text{CuSe} > \text{Ag}_2\text{Se} > \text{Tl}_2\text{Se} > \text{CoSe} > \text{Cu}_2\text{Se} > \text{Cu}_3\text{Se}_2 > \text{Sb}_2\text{Se}_3 > \text{Bi}_2\text{Se}_3 > \text{FeSe} > \text{GeSe} > \text{SnSe} > \text{FeSe}_2 > \text{PbSe} > \text{CoSe} > \text{InSe} > \text{CdSe} > \text{MnSe} > \text{ZnSe}$ [4].

Как видно из термодинамического ряда тиманнит обладает наименьшим значением средней атомной энергий образования, чем у других селенидов. Следовательно, обладает наибольшей реакционной способностью, чем другие минералы селена.

Таблица 1 – Сравнительные значения приведенного нового химического сродства и средней атомной энергии образования окисления минералов селена с окислителями

Минералы	Формула	$-\Delta_f \overline{G}^0$, кДж/моль* атом	Окислители				
			$-\Delta_r G^0/n$, кДж/моль				
			H ₂ O ₂	NaNO ₂	KClO ₃	Ca(ClO) ₂	KMnO ₄
Клокманнит	CuSe	3,3	50,1	60,6	105,6	192	492,1
Умангит	Cu ²⁺ ·Cu ²⁺ ·Se ₂	5,2	51,4	61,6	-	197,6	509,3
Клаусталит	PbSe	12,1	52,4	61,8	112,7	201,5	350,3
Штиллент	ZnSe	20,1	55,1	64,0	126,7	246,2	333

Как видно из таблицы 1, значения $\Delta_r G^0/n$ в горизонтальном положении будут меняться тем сильнее (более отрицательное), при переходе от перекиси водорода до перманганата калия, чем выше его реакционная способность эффективно действующих реагентов.

В то время в вертикальном положении реакционная способность селенидов на основе сопоставления $\Delta_f \overline{G}^0$ совпадает со значением $\Delta_r G^0/n$ (хотя знаки их противоположны). Таким

образом, последовательность протекания процессов окисления выше приведенных селенидов (H_2O_2 , NaNO_2 , KClO_3 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, KMnO_4) при прочих равных условиях совпадает со значением $\Delta_f \overline{G}^0$. Из этого следует, что процесс энергий образования совпадает с процессом растворения.

Следует отметить, что степень извлечения селена из твердой фазы селенидов при обработке их окислителями в соляной кислой среде закономерно изменяется аналогично изменению $\Delta_f \overline{G}^0/\text{п}$. Справедливость таких прогнозов подтверждается экспериментальными данными по извлечению ионов селена из твердой фазы селенидов в раствор, полученных авторами при прочих равных условиях для ряда сложных селенидов.

Для прогноза выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия селеносодержащего сырья было использовано $\Delta_f \overline{G}^0/\text{п}$. Также были рассчитаны значения $\Delta_f \overline{G}^0/\text{п}$ для многих реакции взаимодействия минералов селена с различными окислителями (H_2O_2 , NaNO_2 , KClO_3 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, KMnO_4) в соляной кислой среде.

Разработана экологически чистая технология извлечения селена из селеносодержащего сырья с использованием 5%-ного раствора $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, в 10% HCl (по объему), при комнатной температуре и при продолжительности перемешивании в течении 6 часов.

Литература

1. Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья (по материалам трех международных научных открытий): учебное пособие. – Алматы: «BTSpaper», 2012. – 368 с.
2. Ospanov Kh.K. General principles of prediction of differences in reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw materials (on the basis of the materials of four international discoveries): monograph / translation Izbasarova A.R., Yermekov A., Doctor Jon Peters. – Almaty: Kazakh University, 2015. – 410 p.
3. Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. – М: «Недра», 1993. – 175 с.
4. Ospanov Kh.K. Theory of controlling a physical-chemical process at the solid-liquid interface. – London: Flint River, 2004. – 130 pp.

ӨНЕРКӘСІП ҚАЛДЫҚТАРЫН ТИІМДІ ӨНДЕУ ЖОЛДАРЫ**А.А. Мұратбекова, А.Б. Тәтеева, Б.М. Манапов, Н.Ж. Сисенбаева***Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мелекеттік университеті
Қарағанды қ., Университет көшесі, 28-үй*

Жолдық асфальтобетонды жабын және құрылыс пен жөндеу жұмыстарының тиімділігін жоғарылату, асфальт жолдарының қызмет ету мерзімін арттыру саласында, әсіресе асфальт – бетонды қоспаны байланыстырғыш ретінде қосылатын битумның маңызы зор [1]. Битумдарға деген үлкен сұранысқа сәйкес өндірісі дамыған елдерде битум көп көлемде өндіріледі. Мысалы, Ресей Федерациясында битумдарды өндіру жылына 10-13 млн тонна, Батыс Еуропа елдерінде 15-20 млн тонна мөлшерінде, ал АҚШ-та Еуропадағы битум өндірісінен 2 есе артық өндіреді. Біздің елімізде битум өндірісі негізінде Павлодар мұнай өндіру зауытында іске асырылады. Онда шикізат болып мұнай өңдеу өндірісінің қалдық өнімдері гудрондар, диасфальттау процесінің асфальтені, майлы фракциялардың сұрыптап тазаланған экстрактісі және т. б. Бірақ бұл зауыттың өндіретін битумы Республика қажеттілігінің 12- 20 пайызын ғана қанағаттандыруға жетеді.

Елімізде кәзіргі кезде жол битумдарын өндіретін екі ірі кәсіпорын жұмыс істейді – Павлодар мұнай өңдеу зауыты және Алматы «Асфальтобетон» Акционерлік қоғамы. Павлодар мұнай өңдеу зауытының битум қондырғысының қуаты жылына 500 мың тонна, ал «Асфальтобетон» АҚ- ның қуаты жылына 100 мың тоннаға дейін жетеді. Битум өндіру үшін бұл өнеркәсіп орындарында мұнай қалдықтарын оттегімен тотықтыру технологиясын пайдаланады. Павлодар мұнай өңдеу зауытының битум қондырғысы салынғандағы жоба бойынша шикізат ретінде негізінен Батыс Сібір мұнайын өңдеу барысында түзілетін ауыр қалдық- гудронды пайдаланады. Соңғы жылдары Батыс Сібір мұнайымен толық көлемді қамтамасыз етілмеуі себебінен және елімізде мұнай өңдеудің екіншілік үрдістерін жетілдіру мақсаттарында зауытқа Шымкент мұнай өңдеу зауытынан шығарылатын жоғары парафинді мазут қолданылады. Бірақ шикізат көзінің құрамы мен сапасының әртүрлі болуы бұл өндіріс орнынан шығатын битумға деген сұранысқа кері әсер етуде. Сондықтан, автокөлік жолдарына деген халықаралық деңгейдегі талаптарды қанағаттандыратындай автокөлік жолдарын салу үшін аса қажет битумға деген сұранысты қамтамасыз ету үшін ел үкіметі тез арада Батыс Қазақстанда битум өндіру кешендерінің құрылысын бастау қажет деген шешім қабылдап, бұл кешендердің құрылыстық жұмыстары басталып та кетті.

Орталық Қазақстан аймағында да битум алу үшін шикізат көзі мол. Олардың ішінде негізгілері- «Миттал Стил Теміртау» АҚ- ның коксхимиялық өндірісінің қалдығы қышқыл шайырша және «Шұбаркөл көмір» Акционерлік қоғамының «Сары арқа арнайы кокс» ЖШС-тігінің кокс химиясы өндірісінің қалдығы таскөмір шайыры. Құрамы мен сапасы жөнінен техникалық талаптарды қанағаттандырмағандықтан бұндай бағалы қалдықтарды қажетке жарату әзірше жолға қойылмай келеді. Берілген жұмыста осы бағыттағы жекелеген мәселелер зерттелген.

Таскөмір шайыры қазіргі уақытта конденсирленген ароматты және гетероциклді қосылыстарға деген әлемдік қажеттіліктің 90 % -дан артығын қамтамасыз етіп отырған, баламасы жоқ шикізат көзі болып табылады. Таскөмір шайырын қайта өңдеу арқылы қақ, шпалға сіңіретін және сіңіргіш майлар, нафталин, фенол өнімдерін, хиолинді және пиридинді негіздер, бензолдық көмірсутектер және кең қолданысқа енбеуі салдарынан шайырдан аз мөлшерде бөлінетін 50-ге жуық атаулы заттар алынады. Сонымен қатар, қақ пен майдан әртүрлі техникалық қоспалар, мысалы, жолға арналған кара май, күйе өндірісіне қажет май және т.б. дайындайды. Түсті металлургияның таскөмірлі қаққа деген қажеттіліктің өсуінің арқасында, ол шайырды қайта өңдеудегі маңызды өнімдердің бірі болып табылуда [2].

Зертхана жағдайында тас көмір шайырынан битум алу үшін қолданылған негізгі әдіс- айдау әдісі болып табылады. Бұл үшін 2 литрлік үш өңешті колбаға 1 л. тас көмір шайыры құйылып, температура өзгерістерін бақылай отырып, біртіндеп қыздырылды. 98-100⁰С аралағында бірінші сарғыш- жасыл түсті сулы фракция бөлінеді. Бұл қоспа негізінен су және бензол гомологтарынан тұрады. Құрамында шамалы мөлшерде фенол болғандықтан ерітіндінің түсі біртіндеп қызғылт түрге өтеді. Сулы фракция айдалып болғаннан кейін температура біртіндеп көтеріліп, 200⁰С- тан

жоғарырақ шамада фенол және оның гомологтары айдала бастайды. Бұл процесстерді бақылап отыру ЖҚХ әдісінің көмегімен жүзеге асырылды.

Зертханада алынған битум үлгілері иненің кіру тереңдігі, жұмсару температурасы, созылғыштық, тұтану температурасы, динамикалық және кинематикалық тұтқырлық, біртектілік, минералды бөлікпен бірігу қабілеті, су тепкіштік және т. б. қасиеттері бойынша сынақтардан өтті. Өртүрлі температураларда алынған битум үлгілері келесі ретпен белгіленді:

1. ШБ- 240 (240 °С температураға дейін айдалған шайырлық битум);
2. ШБ -250 (250 °С температураға дейін айдалған шайырлық битум);

Сынақ нәтижелері 1- кестеде берілген.

1- кесте. Тас көмір шайырынан алынған битумдардың физика – механикалық қасиеттері
2-

№	Көрсеткіштің аты	МЖБ 60/90 ГОСТ 22245-90	МЖБ 90/130 ГОСТ 22245-95	ШБ- 240	ШБ- 250
1.	25°С кезіндегі иненің кіру шегі, мм	89	92	87	89
2.	Жұмсару температурасы, °С	47	49	47	47
3.	25°С кезінде созылуы, см				
4.	Тұтану температурасы, °С	79	90	77	79
5.	Сынғыштық температурасы, °С	247	275	245	248
6.	135°С кезінде кинематикалық тұтқырлығы, сСт	22	27	22	23
7.	60°С кезінде динамикалық тұтқырлығы, Па,с	274	420	272	275

Алынған нәтижелер тас көмір шайырынан МЖБ 60/90 маркалы битумдарға қойылатын талаптарды қанағаттандыратынша битум алуға болатындығын көрсетеді. Мысалы, 25°С кезіндегі иненің кіру шегі, жұмсару температурасы, 25°С кезінде созылу, сынғыштық температуралары бойынша алынған битум үлгілері МЖБ 60/90 маркалы битумдарға жуық мәндер береді. ШБ -250 битумының көрсеткіштері ШБ -240 битумының көрсеткіштерінен жоғарырақ және мәндері бойынша МЖБ 60/90 маркалы битумдармен шамалас.

Ал егер бұл битум түрлерін дайындаған кезде, оларға 3-5% шамасында күкірт қосса, физика-механикалық қасиеттері сапасы жоғарырақ МЖБ 90/130 маркалы битумға сәйкес келетін битум маркаларын алуға болатындығын көрсетеді [3].

Өртүрлі маркалы жол битумдарының 25°С кезіндегі созылудың көрсеткіш саны әртүрлі деңгейлермен сипатталады: 25°С кезіндегі жол битумның тұтқырлығының созылмалығы тәртіп бойынша төмен (100 см кем). Термотұрақтылықты зерттегенде физика-механикалық қасиеттерінің көрсеткіш санының өзгеруі, сонымен қатар тұтқырлықтың жұмысқа жарамдылығымен негізделеді. Нәтижесінде МЖБ 60/90 тұтқырлы жол битумы ең аз созылғыштығымен сипатталады, әсіресе 0°С температурадан өткендегі осы маркалы битумның қолданылуы ең төмен жарылуға төзімділігіне байланысты болады.

Әдебиет

1. Борисов П.Н., Шевко В.М. Проектирование производственных предприятий дорожного строительства. Уч. пособие для ВУЗов Высшая школа, 1995. -351 с.
2. Под.ред. Дж. Дж. Мак-Кета. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. –М.: Химия, 1998. – Т. 7 - 8. - С. 51 - 104.
3. Касымова Ш.М., Байкенов М.И. Влияние волновых воздействий на реологические свойства тяжелой нефти // ҚазҰУ хабаршысы. Хим. сериясы. - 2007. № 4(48). – Б. 166 – 170.

ПРОГНОЗ РАЗЛИЧИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ СЕРЕБРА

Х.К. Оспанов^{1,2}, Н. Нуртазина¹, А. Кадылбекова¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби

²«Научно-технологический парк» Казахского национального университета имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

На сегодняшний день большое внимание, уделяемое драгоценным металлам, продиктовано той важной ролью, которую они играют в экономике республики.

Однако прямое извлечение серебра из минерального сырья даже известным классическим методом цианированием представляют значительные трудности, так как данный продукт отличается весьма тесной ассоциацией серебра с другими труднорастворимыми минералами как пирит, арсенопирит, халькопирит и др. и соответственно трудно разлагается с цианистыми соединениями.

Поэтому представляет большой научный интерес разработки технологий селективного извлечения соединения серебра в присутствии других ценных компонентов. Для этого необходимо использовать перспективные гидрохимические методы с использованием селективно действующих реагентов для извлечения серебра из минерального сырья и из отходов производства.

Ниже приводим известные минералы серебра с их термодинамическими характеристиками, в частности с величинами их средней атомной энергии образования $\Delta_f \bar{G}^0$ (на уровне атома (далее – $\Delta_f \bar{G}^0$)) [1]. Так сопоставления ниже их $-\Delta_f \bar{G}^0$ показали различия реакционной способности минералов серебра по отношению к данному реагенту.

На основании сравнения величины $\Delta_f \bar{G}^0$ составлен новый термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся минералов серебра по отношению к данному реагенту (в пределах сходных веществ) по аналогии как в работе для других минералов металлов [2]. Так, например, анализ термодинамического ряда показало, что термодинамическая осуществимость прогноза различия реакционной способности минералов серебра закономерно уменьшается в направлении от гессита (Ag_2Te) до овихиита ($5\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$).

Таким образом, составленный впервые авторами термодинамический ряд последовательного растворения минералов серебра по отношению к данному реагенту (без проведения эксперимента) Ag_2Te (гессит $\Delta_f \bar{G}^0$ 13,95) $> \text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$ (ялпаит 15,1) $> \text{Ag}_2\text{Se}$ (науманит 17,02) $> \text{Ag}_3\text{SbS}_3$ (Пиаргирит 19,1) $> \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ (штром-мейерит 20,3) $> \text{Ag}_2\text{S} \cdot 6\text{Sb}_2\text{S}_3$ (боливиан 27,8) $> \text{Ag}_2\text{S}$ (аргентит 29,3) $> \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$ (павонит 29,7) $> 5\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ (овихиит 33,7) является весьма важным в практическом отношении и перспективность такого исследования не вызывает сомнения. Как показано из анализа рассчитанное значение по формуле $\Delta_f \bar{G}^0 = \Delta_r G^0/n$ (где n – число атомов в брутто формуле), что «реакционная способность минерала зависит не только от природы составляющих атомов (правила аддитивности), но и от структурных единиц твердых веществ, которые включают в себя различные количества неодинаковых атомов и различные типы связи» [3].

Тем более до настоящего времени общая ситуация в области гидрохимического процесса протекающего на границе раздела твердое тело-жидкость такова, что невозможно ответить на вопрос (без проведения эксперимента) почему в каком-то растворителе одно вещество растворяется лучше, а в другом хуже.

Следовательно, для полного перевода серебра из гессита (Ag_2Te) в раствор при одинаковых условиях должно затрачивается меньше энергии чем ниже лежащие минералы серебра. В то время, овихиит ($5\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$) должен обладать наименьшей реакционной способностью к действию растворяющих реагентов, так как у него наибольшее отрицательное значение $\Delta_f \bar{G}^0$.

Литература

1. Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. – М: «Недра», 1993. – 175 с.
2. Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья (по материалам трех международных научных открытий): учебное пособие. – Алматы: «BTSpaper», 2012.– 368 с.
3. OspanovKh.K. Theory of controlling a physical-chemical process at the solid-liquid interface. – London: Flint River, 2004. –130 pp.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ МИНЕРАЛОВ НИКЕЛЯ

Х.К. Оспанов^{1,2}, К.М. Смаилов^{1,2}, Е. Нурулы^{1,2}

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби

²«Научно-технологический парк» Казахского национального университета имени аль-Фараби, г.

Алматы, Казахстан

eldar_nuruly@mail.ru

В странах ближнего и дальнего зарубежья в зависимости от характера и химического состава сырья до сегодняшнего дня применяются дорогостоящие методы обжига, автоклава и токсичные реагенты – аммиачные растворы для извлечения никеля. В связи с этим, особое место уделяется методу гидрометаллургии, так как данный метод предоставляет возможность переработки сырья с низким содержанием ценных компонентов. Поэтому поиск реагентов-растворителей для вскрытия никеля из никельсодержащего сырья весьма актуален. Актуальность данной темы обусловлен также тем, что до настоящего времени отсутствует научно-обоснованный подход к подбору растворителей для извлечения никеля из минерального сырья. Вследствие этого, выбор растворителей и оптимальных условий их использования для перевода (вскрытия) никеля из твердой фазы в раствор практически осуществляется эмпирическим методом, не беря в расчет в должной степени ни термодинамические свойства твердых тел, ни кинетику соответствующих процессов.

Для ответа на вышеуказанные вопросы, авторами использованы материалы двух научных открытий [1-2] в частности, для прогноза различия реакционной способности минералов – средняя атомная энергия их образования (далее $-\Delta_f \bar{G}^0$) кДж/моль*атом (на уровне атома)) и рассчитанное значение приведенного нового химического сродства (далее $-\Delta_r G^0/n$) кДж/моль (на уровне электрона)) для прогноза выбора эффективно действующих реагентов при вскрытии труднорастворимых минералов. $\Delta_f \bar{G}^0$ и $\Delta_r G^0/n$ хорошо коррелируются со скоростью процесса [3-5]. Из этого вытекает, что $\Delta_f \bar{G}^0$ и $\Delta_r G^0/n$ всегда будут иметь ту же последовательность, что и скорость процесса, то есть, последовательность изменения $\Delta_r G^0/n$ будет совпадать с последовательностью изменения скорости процесса.

Авторами описаны реакции взаимодействия минералов никеля с разнообразными окислителями в солянокислой среде и рассчитаны $\Delta_r G^0/n$ для некоторых реакций. Величина $\Delta_f \bar{G}^0$ закономерно уменьшается при переходе от мелонита (Ni_2Te_3) к вазситу (NiS_2), что хорошо согласуется с экспериментальными кинетическими данными [3-5] при обработке с различными реагентами.

На втором этапе авторами использованы $\Delta_r G^0/n$ для прогноза выбора эффективно действующих реагентов при вскрытии минералов никеля [1-5]. Как показано в таблице 1, чем более отрицательное значение $\Delta_r G^0/n$ в горизонтальном положении тем больше активность окислителей (лигандов) и больше эффективность растворяющего реагента для вскрытия минералов никеля.

Таблица 1 – Сравнительные $\Delta_r G^0/n$ в различных окислителях и $\Delta_f \bar{G}^0$ минералов никеля (составлена авторами)

Минералы	$-\Delta_f \bar{G}^0$ кДж/моль*атом	Окислители			
		NaNO_2	KClO_3	$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	KMnO_4
		$-\Delta_r G^0/n$ ккал /моль	$-\Delta_r G^0/n$ ккал /моль	$-\Delta_r G^0/n$ ккал /моль	$-\Delta_r G^0/n$ ккал /моль
Ni_2Te_3	6,8	66,1	138,6	226,2	622,5
NiS	9,5	31	58,3	283,4	780
NiS_2	11,2	16	201,0	356,0	465

Сам факт соответствия $\Delta_f \overline{G^0}$ и $\Delta_r G^0/p$ указывает на правомерность сопоставимости термодинамических процессов образования и растворения (окисления) в пределах однотипных реакций. На этом принципе осуществлен прогноз выбора эффективно действующих реагентов.

Таким образом, авторами предложена новая технология извлечения никеля при комнатной температуре с использованием растворов гипохлорита кальция в солянокислой среде, где степень извлечения никеля составляет 95-97%.

Данное исследование было выполнено в рамках грантового финансирования по проекту на тему: «Разработка рентабельной экологически чистой технологии совместного и отдельного селективного извлечения кобальта и никеля из кобальт-никельсодержащего сырья Казахстана» по линии МОН РК.

Литература

1. Научное открытие диплом № 238 на открытие «Закономерность изменения скорости растворения труднорастворимых минералов в комплексообразующих растворах и окислительных средах» (Оспанов Х.К. – серебряная медаль) // Научные открытия, 2003: (Сборник кратких описаний научных открытий, научных гипотез). – М., 2004. – Вып. 2. – 59 с.
2. Научное открытие диплом № 373 на открытие «Закономерность изменений эффективности действия растворяющих реагентов и последовательности прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость» (Оспанов Х.К. – золотая медаль) // Научные открытия, 2009: сборник кратких описаний научных открытий, научных гипотез. – М., 2009. – 83 с.
3. Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. – М: «Недра», 1993. – 175 с.
4. Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья (по материалам трех международных научных открытий): учебное пособие. – Алматы: «BTSpaper», 2012. – 368 с.
5. Ospanov Kh.K. Theory of controlling a physical-chemical process at the solid-liquid interface. – London: Flint River, 2004. –130 pp.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

Е.К. Мухамбетгалиев¹, С.О. Байсанов¹, А.А. Жарменов², Ю. Хайн³

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

²Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан,
г. Алматы, Казахстан,

³ICMD International Corporation of Metal and Alloy Development Holding GmbH,
г. Изернхаген, Германия

Основная масса выплавляемой стали раскисляется и легируется ферросилицием, ферросиликомарганцем, чушковым алюминием и их механической смесью. Сокращение запасов богатых минеральных руд и ухудшение их качества приводит к увеличению себестоимости выплавляемых традиционных ферросплавов.

Казахстанскими учеными Химико-металлургического института им. Ж. Абишева (ХМИ) разрабатывается новое направление в ферросплавном производстве – производство комплексных ферросплавов с использованием нетрадиционных сырьевых материалов, таких как высокозольные угли, углистые породы, некондиционные руды, отвалы шлаки. В этом направлении до 2000 года были осуществлены работы по созданию технологии получения комплексных сплавов. В настоящее время ХМИ является единственным научным учреждением, усиленно продвигающим идею вовлечения энергетических углей в чёрную металлургию.

Использование комплексных ферросплавов обеспечивает:

- глубокое раскисление стали и восстановление элементов при металлотермии;
- удешевление себестоимости сплавов и расширение сырьевой базы с максимальным использованием в них всех полезных компонентов;
- возможность организации производства сплавов с активными элементами (барий, кальций) не производимых на данный момент в Республике Казахстан.

Традиционно при раскислении ферросплавов в подавляющем большинстве вводят одновременно в виде механической смеси. В свою очередь это явилось основанием для возникновения идеи получения сплавов кремния и марганца (силикомарганец), кремния и алюминия (ферросиликоалюминий) кремния, алюминия и марганца (АМС). При производстве ферросиликоалюминия появляется возможность вовлечения в производство углистые породы вместо боксита или кварцита (кварца). Полностью исключается из технологической цепи использование дорогостоящего кокса.

Накопленный опыт по выплавке ферросиликоалюминия свидетельствует о потенциально высокой эффективности технологии получения данного сплава и о достаточно высоком спросе на данный сплав со стороны металлургических заводов Казахстана и России [1-4].

Необходимость создания и развития такого направления объясняется следующими факторами:

- 1) мировая тенденция увеличения потребности в алюминии содержащих сплавах;
- 2) расширение сырьевой базы;
- 3) экономия ферросплавов при раскислении стали за счёт увеличения извлечения;
- 4) улучшение экологической обстановки в добывающих производственных областях;
- 5) производство кремнеалюминиевых комплексных ферросплавов позволит увеличить экспортный потенциал страны.

Одним из важных факторов являются – низкая себестоимость комплексных сплавов, а также состав и свойства, обеспечивающие технологичность их применения, адекватную традиционным сплавам в условиях слабой механизации процессов легирования и раскисления стали, присущих действующим цехам СНГ.

Литература

1. Толымбеков М.Ж., Ахметов А.Б. Применение комплексных ферросплавов в металлургии. // Сталь. 2007. №8. С. 51-52.
2. Медведев Г.В., Такенов Т.Д. Сплав АМС. Алма-Ата: Наука. 1979. 140 с.

3. Мухамбетғалиев Е.К., Есенжулов А.Б., Рощин В.Е. Получение комплексного сплава из высококремнистой марганцевой руды и высокосолевых углей Казахстана. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Том 61. №9. С. 695 – 701.
4. Пат. 32266 РК (19) KZ (13) В (11) Алюмосиликомарганцевый сплав / Набиев М.А.; Байсанов С.О.; Толымбеков М.Ж.; Мухамбетғалиев Е.К.; Байсанов А.С., опубл. 31.07.2017, бюл. №14.
5. Пат. 19649 РК (19) KZ (13) В (11) Сплав «Казахстанский» для раскисления и легирования стали / Назарбаев Н.А., Школьник В.С., Жарменов А.А., Толымбеков М.Ж., Байсанов С.О., опубл. 16.06.2008, Бюл. №6. – 5 с.

MECHANICAL ACTIVATION AND SUBSEQUENT LEACHING OF COPPER SMELTER SLAG

R.K. Nadirov, L.A. Mussapyrova, G.A. Karamyrzayev

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan
nadirov.rashid@gmail.com

The waste slag of the pyrometallurgical copper production contains a significant amount of non-ferrous metals (mainly copper and zinc), which allows us to consider them as an important raw material resource. In particular, the Balkhash smelter (Kazakhmys Smelting) annually produces more than 500 thousand tons of waste slag containing about 5 thousand tons of copper and about 15 thousand tons of zinc.

Currently, copper smelter slag is processed by flotation. This slag processing route cannot be considered acceptable due to the following disadvantages: (i) the need for very fine grinding of material; (ii) low recovery of lead and zinc; (iii) low copper content in the concentrate; (iv) the enrichment conditions are highly dependent on the properties of the slag. Pyrometallurgical processing of slag cannot be economically justified due to the relatively low content of valuable components (non-ferrous metals) in the slag. Thus, hydrometallurgical methods seem to be the most promising for the processing of such slags [1-5].

The production of copper from sulphide raw materials is accompanied by the release of a significant amount of sulfur dioxide, which is processed at smelters to produce sulfuric acid. Thus, an aqueous solution of sulfuric acid is the most attractive reagent for leaching slag. Due to the presence of the main component in the slag, fayalite (Fe_2SiO_4), for acceptable extraction of zinc (up to 90%) and copper (up to 80%) into the solution during sulfuric acid leaching, it is necessary to additionally use oxidizing agents, as well as heating the solution. When slag is leached, the hard-to-filter pulp is formed due to the formation of silicic acid H_2SiO_4 :



In this case, a significant amount of iron passes into the solution, which complicates the further processing of the resulting solution.

We proposed the use of preliminary mechanical activation (MA) of copper slag and subsequent leaching in an aqueous solution of sulfuric acid.

One example of the implementation of the method is as follows. 10 g of copper-containing slag was added to 30 ml of water. The resulting mixture was subjected to mechanical activation in the planetary ball mill 2SL (Russia) under the following conditions: ball-to-powder ratio 20:1, rotation speed 450 rpm, duration 45 min. After the end of MA, the mixture was treated with a sulfuric acid solution under the following conditions: temperature $25 \pm 2^\circ \text{C}$, leaching duration 1 h, particle size 90% <200 mesh, S: L = 10 g: 1 L. The extraction of copper and zinc in the solution was, respectively, 91 and 89%. The silicon content in the liquid part of the pulp, found by the method of optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma, was less than 40 mg/L, which provides easy filterability of the pulp.

Leaching of the original slag without the use of MA, under the above-mentioned conditions, led to the formation of a hard-to-filter gel. The degree of extraction of copper and zinc did not exceed 47 and 40%, respectively.

We associate an increase in the degree of extraction of zinc and copper into a solution with a partial amorphization of the minerals of the slag, mainly fayalite. This fact is confirmed by XRD analysis. A possible reason for the decrease in pulp viscosity is the decomposition of fayalite, with the formation of iron oxide (II) and silicon dioxide [7].

The main problem that hinders the use of mechanical activation of dump slag in the industry is the high cost of mechanical activation. However, this way of processing slag is undoubtedly very promising

References

1. Sarfo P., Das A., Wyss G., Young C. (2017), 'Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag', *Waste Management*, 70, pp. 272-281.

2. Nadirov R.K. (2018), *Recent advances in leaching copper smelter slag*. Almaty, Kazakh University.
3. Kaksonen A.H., Särkijärvi S., Puhakka J.A., Peuraniemi E., Junnikkala S., Tuovinen O.H. (2016), 'Chemical and bacterial leaching of metals from a smelter slag in acid solutions', *Hydrometallurgy*, 159, pp. 46-53.
4. Piatak N.M. (2018), 'Environmental Characteristics and Utilization Potential of Metallurgical Slag', *Environmental Geochemistry (Second Edition)*, pp. 487-519.
5. Potysz A., van Hullebusch E. D., Kierczak J., Grybos M., Lens P. N., Guibaud G. (2015), 'Copper metallurgical slags—current knowledge and fate: a review', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45 (22), pp.2424-2488.
6. Martirosyan, V.H., Sasuntsyan, M. E. (2016). The Role of Preliminary Mechanical Activation in the Process of Obtaining Powder-Like Ferrosilicium from Metallurgical Slags. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 6(02), 11.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛОГО БАРИТА ИЗ БАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

А.О. Сыдыков, Е.А. Мазулевский, Н.М. Сейдахметова, Б.А. Сейтханов, А. Сарсенбай

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК», г. Алматы
erkej@mail.ru

Технология получения чистого сульфата бария – белого барита – включает:

- а) обжиг баритовых руд или концентратов в присутствии восстановителя с переводом сульфата бария в водорастворимый сульфид с получением плава;
- б) водное выщелачивание плава с фильтрацией пульпы и получением чистого раствора сульфида бария;
- в) осаждение чистого сульфата бария – белого барита – с последующей фильтрацией, сушкой и размолом.

Обжиг барий содержащих материалов и выщелачивание плава приведены в [1, 2]. В процессе обжига используется баритовый концентрат или богатая баритовая руда с содержанием, %: BaSO₄ 80–95; SiO₂ от 1,5 до более 4; Fe₂O₃ от 0,5 до более 3 и некоторым количеством менее значимых соединений [1,2]. Обычно обжиг осуществляют в печах, отапливаемых природным газом, нефтью, мазутом. В процессе обжига используется принцип противотока при движении восстановительных газов и шихты. По нашим исследованиям может быть применен обратный коксовый газ, содержащий 24–28% метана, 57–61% водорода, до 5–8% CO, 2–3% CO₂, 2–3% азота.

Авторами [3] испытано восстановление барита природным газом или продуктами его неполного сгорания в печи кипящего слоя. Степень использования газов в процессе восстановления мала и составляет для CO – 74%, для водорода – 52%.

В качестве восстановителей барита в трубчатой вращающейся печи могут быть применены древесный и каменный уголь, антрацит, кокс [4]. По данным нескольких авторов, обобщенных в [1 и 2], восстановление барита идет по суммарной реакции:



Рядом исследователей изучено восстановление барита газообразными восстановителями в лабораторных масштабах [5,6]. При очевидных преимуществах газообразных восстановителей (водорода и оксида углерода) получение их и практическое применение в промышленных масштабах вряд ли экономически выгодно.

Выщелачивание водой плава, включающего растворимый сульфид бария, а также нерастворимые соединения бария BaCO₃, BaSO₄, BaSO₃, SiO₂, Fe₂O₃ и некоторые другие описано в [1 и 2]. Эти процессы посвящены получению литопона - белого пигмента, состоящего из эквимольной смеси сульфата бария и сульфида цинка.

Сульфат бария, в зависимости от целей применения, регламентируется разными нормативными документами. Сульфат бария, выпускаемой в виде пасты, используется при изготовлении бумаг, требуемое качество белизны не менее 96%. Паста также не должна содержать восстанавливающих веществ, сульфатов других элементов, сульфидов, тиосульфатов и остальных веществ, указанных в ГОСТ-5694-76. Предназначенный для аккумуляторов сульфат бария (ГОСТ 11380-74), должен иметь в составе не менее 98,5% сернокислого бария, не более 0,4% сернокислого кальция, не более 0,1% влаги, массовая потеря при прокаливании не более 1%, массовая доля железа и хлоридов не более 0,01 и 0,04% соответственно. Фракционный состав частиц должен быть следующим: не более 10% фракции 5 мкм и выше, содержание фракции 1 мкм и менее в интервале 1040 %, остаток при просеве на сите с сеткой по ГОСТ 3584-73 не более 1%, насыпная масса 0,7 г/см³.

В процессе обжига в печи примеси в составе баритового концентрата при температуре выше 1000°C вступают в реакцию с сульфидом и сульфатом бария, что влечёт за собой снижение выхода целевого продукта. Наличие большого содержания примесей оксидов алюминия и железа в баритовом концентрате приводит к взаимодействию с сульфидом и сульфатом бария, образуя

ферриты ($\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и алюминаты ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) бария. Кроме того, при реакции сульфида бария с оксидом железа возможно образования тиферрита (BaFe_2S_4). Содержание оксида кремния выше 4% приводит к образованию силиката бария, для предотвращения которого необходимо внести в шихту известняк, что затрудняет дальнейшую переработку.

Принципиальная технологическая схема переработки баритового концентрата с получением белого барита разработана в лаборатории чистых химических веществ в РГП «НЦ КПМС РК» при проведении лабораторных исследований. Размолотый баритовый концентрат шихтуют с размолотым до диаметра частиц 0,5 – 3 мм коксом при расходе кокса 22 – 25% от количества концентрата, гранулируют со связующим и сушат. Далее проводят процесс восстановления полученной шихты при температуре 1000 - 1050°C в течение 2 – 2,5 часов. Увеличение количества кокса более 25% не улучшает процесс восстановления BaSO_4 до BaS и лишь ведет к потере кокса. Снижение расхода кокса менее 22 % приводит к неполному восстановлению. Согласно исследованиям различных авторов, восстановление барита углеродом идет по реакциям:



При этом сначала часть углерода сгорает при недостатке воздуха до оксида углерода, а затем сульфат бария восстанавливается образовавшимся оксидом углерода до сульфида бария. Газы из печи очищаются от пыли в системе газоочистки и выбрасываются в атмосферу, а пыль периодически отправляется на стадию приготовления шихты. Полученный при восстановлении барита плав содержит растворимый в воде сульфид бария, а также нерастворимые в воде, но растворимые в кислотах, BaCO_3 , BaSO_3 , BaSiO_3 и некоторое количество непрореагировавшего BaSO_4 , что снижает выход целевого продукта – сульфида бария.

Примеси в баритовом концентрате оксидов железа дают легкоплавкие шлаки, нарушающие технологию процесса, а примеси в концентрате SiO_2 снижают выход BaS за счет образования BaSiO_3 .

В случае использования баритов с большим содержанием SiO_2 к шихте можно добавить известь или известняк. В этом случае диоксид кремния связывается в нерастворимый в воде силикат кальция. Добавка к шихте известняка увеличивает скорость восстановления вследствие того, что выделяющийся при разложении карбоната диоксид углерода способствует перемешиванию шихты, а образующийся оксид кальция мешает сплавлению шихты легкоплавкими примесями. В случае восстановления баритов, содержащих карбонат бария, полезно добавлять в шихту сульфат кальция для повышения содержания серы в газовой фазе и перехода карбоната бария и сульфид.

Литература

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей: удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот, Ч. I, Изд. «Химия», - 1974.- 800 с.
2. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов, Л.: 1960, 750 с; Изд. 4 – е, Л., «Химия», 1974, 290 с.
3. Чазов В.Н., Удалов Л.К., Клебанов О.Б. Химическая промышленность, 1966.-№2. - С. 113.
4. Печковский В.В., Кетов А.Н. Исследование восстановления сульфата бария окисью углерода при высоких температурах. ЖПХ, 1960.- №8.- С. 1719-1723.
5. Ильинский В.П., Клебанов Г.С., Труды соляной лаб. АН СССР.- 1932.-С.22
6. Шушунов В.А., Садовников Г.И., Андреев Б.Я., ЖПХ, 1954, 28, №8.- С.1472.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ РУДНИКА «КУЛАНДЫ» АО «СП «АКБАСТАУ»

Х.С. Тасибеков¹, Р.А. Батиев², Қ. Ә. Әзімхан³, Ж.Ж. Бекишев⁴, Б.Б. Буркуманов³, М.К. Наурызбаев¹, М.М. Буркитбаев¹

¹ДГП «ЦФХМА» РГП КазНУ им. аль-Фараби,

²ТОО «ИВТ АО «НАК «Казатомпром»,

³АО «СП «Акбастау» АО «НАК «Казатомпром»,

⁴ТОО «Каратау» АО «НАК «Казатомпром»

В государственной программе индустриально-инновационного развития утвержденная Указом Президента Республики Казахстан – Назарбаевым Нурсултан Абишевичем №874 от 1 августа 2014 года, особо отмечено о необходимости «Создание и развитие редкоземельной промышленности как один из важнейших стратегических направлений в долгосрочной Программе развития нашего государства» [1].

Рост спроса на редкоземельные металлы (РЗМ) в мире в ближайшие 5–7 лет прогнозируется на уровне 8–11 % в год, что свидетельствует о необходимости запуска новых проектов в течение ближайших 3–5 лет. Перспективы мирового рынка РЗМ являются благоприятными для поставщиков. При этом считается, что в среднесрочной перспективе мировые перерабатывающие мощности будут адекватны прогнозируемому уровню мирового спроса на редкие земли, однако в ближайшие годы на рынке будет остро ощущаться нехватка сырья [2].

Имеющийся потенциал у АО «НАК «Казатомпром» в области редких и редкоземельных элементов позволяет в ближайшей перспективе решить вопрос обеспечения отечественных производств: радиоэлектроники, приборостроения, атомной технике, машиностроения, химической промышленности, металлургии и др. Стоит отметить, что спотовые цены на уран в мировом рынке сырья значительно снизились, на 40% за последние 5 лет [3], что в свою очередь, стимулирует искать пути диверсификации действующих уранодобывающих предприятий в области попутного извлечения редких элементов для достижения дополнительной прибыли от реализации готового продукта в виде коллективного концентрата РЭ, а также увеличения стоимости АО «НАК «Казатомпром» в целом.

В целях возможности диверсификации производства нами была проведена работа по оценке разведанных запасов по участкам 1, 3 и 4 месторождения «Буденовское», расположено в юго-западной части Шу-Сарысуйской депрессии, относящий к пластово-инфильтрационному типу месторождения, которое выявлено в 1979 году экспедицией №27 ВПГО при бурении поисково-рекогносцировочного профиля XV в процессе проведения поисков масштаба 1:200000 в проницаемых отложениях верхнего мела.

РЗМ характеризуются чрезвычайно низким содержанием в природном сырье, что обуславливает специфические способы их получения. Следует отметить, что нами исследуются техногенные растворы, т.е. маточные растворы сорбции со следами урана и содержащие РЗМ порядка 12-14 мг/дм³. После кислотного либо щелочного вскрытия природного или техногенного сырья в технологической цепи происходит постепенное концентрирование РЗМ, для чего применяют различные методы – экстракцию, ионный обмен, осаждение. В ходе этого процесса получают 60-70 %-ный концентрат, содержащий все РЗМ. Далее, после разделения концентрата на отдельные фракции или индивидуальные вещества, их подвергают тщательной перечистке. Товарными продуктами являются либо оксиды, либо карбонаты РЗМ [4]. Важнейшая роль в технологии получения РЗМ отводится методам разделения и концентрирования и, несмотря на их разнообразие, основными являются экстракция и осаждение. Следует отметить, что эти методы применяют в многостадийном варианте, причём удовлетворительных результатов можно достичь, если методы комбинировать. В качестве промышленных экстрагентов РЗМ используют катионообменные и нейтральные реагенты. Из нейтральных экстрагентов наиболее широко применяют ТБФ, который извлекает РЗМ из нейтральных и сильноокислых нитратных растворов. Из органических кислот применяют ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК, НА), которая отличается хорошей селективностью к лантаноидам, но имеет малую ёмкость. Алифатические

монокарбоновые кислоты обладают низкой селективностью при экстракции смесей РЗМ, их используют для операций группового концентрирования. Повысить селективность экстракции можно за счёт применения смесей реагентов, а также тщательным выбором условий извлечения (рН, температура, высаливатели, разбавители) [5].

Относительно новым направлением в экстракционной технологии получения некоторых металлов стало применение бинарных экстрагентов (БЭ) – ионных пар, образованных органическим основанием и органической кислотой. Использование БЭ дает сочетание свойств исходных ионообменных экстрагентов с новыми возможностями управления процессом распределения. Основными преимуществами бинарных экстрагентов являются: возможность прогнозирования свойств БЭ на основе данных об исходных ионообменных экстракционных системах; простота способов получения ионных пар и доступность экстрагентов; увеличение коэффициентов распределения и разделения; упрощение проведения реэкстракции; высокие скорости экстракции и реэкстракции [6]. Качественное изменение технологических схем получения РЗМ с учетом современных достижений в области химии экстракции может быть связано с применением для извлечения, концентрирования и разделения РЗМ бинарных экстрагентов.

Проведена оценка сырьевой базы РЗМ, скандия, иттрия и рения по участкам 1, 3 и 4 месторождения «Буденновское».

В отсутствии публикации цен долгосрочных контрактов, для определения стоимости товарной продукции РЗМ был применен метод расчета цены, учитывающий состав концентрата и стоимость его переработки (разделение) на индивидуальные компоненты. Цена на РЗМ, скандия и иттрия взяты путем суммирования произведений средних концентраций оксидов РЗМ, скандия и иттрия в ПР на цены каждого металла, в связи с неизвестностью концентраций оксидов РЗМ, скандия и иттрия в товарном концентрате РЗМ.

Проведенное исследование по технико-экономической оценке попутного извлечения РЗМ выявило базовые условия, необходимые для осуществления производства коллективного концентрата с коммерческой выгодой.

Проведен расчет технологических потоков технологии извлечения РЗМ.

Литература

1. Официальный сайт Президента Республики Казахстан [Электронный ресурс] / Официальные документы / Стратегии и программы / Государственная программа индустриально-инновационного развития. – Астана, 2014. – . – Режим доступа: http://www.akorda.kz/ru/official_documents/strategies_and_programs. – Загл. с экрана.
2. Твердов А.А., «Обзор рынка редкоземельных металлов» // Информационный журнал «Глобус. Геология и бизнес» №1. – Москва, 25 августа 2013 г. - С. 16-19.
3. Kazakhstan Today информационное агентство [Электронный ресурс] / Экономика / На мировом рынке урана произошло понижение цен (обзор) / Государственная программа индустриально-инновационного развития. – Алматы, 2016. – . – Режим доступа: https://www.kt.kz/rus/economy/na_mirovom_rinke_urana_proizoshlo_ponizhenie_cen_obzor__1153624003.html. – Загл. с экрана.
4. Косыкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К. «Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осаженного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов» // Цветные металлы – 2012 г. – № 3. – С. 31-33.
5. Злобина Е.В., Пак Л.О. Совместное выделение скандия и редкоземельных металлов при бинарной экстракции // Вестник КазНУ, серия химическая. – 2013. – №4 (72). – С. 168-176.
6. Холькин А.И., Белова В.В., Пашков Г.Л. Применение бинарных реагентов // Химическая технология – 2000 г. – Т. 1. – № 12. – С. 3-11.

LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS (REES) FROM KAZAKHSTAN PHOSPHOGYPSUM

T.N. Khavaza, Z.T. Ibraimov, R.R. Tokpayev, E.V. Zlobina, M.K. Nauryzbayev

*Center for Physical and Chemical Methods of Research and Analysis of Al-Farabi Kazakh National University, 050012, Almaty, Republic of Kazakhstan
k.tamina@mail.ru*

Phosphogypsum (PG) is an industrial waste from the production of fertilizers and extraction phosphoric acid [1]. In Kazakhstan, the raw materials for the production of mineral fertilizers are deposits of the Karatau phosphorite-bearing basin, containing up to 5-7 w.% rare earth elements (REE) [2]. When sulfuric acid opening of phosphorites 70 w.% of REM pass into the precipitate of calcium sulfate (PG). In addition, the resulting calcium sulfate contains such macroimpurities as fluoride, phosphate and sulfate ions, silicon, cations of iron, strontium, alkali and alkaline earth metals. Thus, the decomposition of PG is a difficult task due to the multicomponent nature and heterogeneity of its composition. The main place of accumulation of these wastes (over 30 Mt) is the tailing pond of “Kazphosphate” LLP, located in close proximity to the city of Taraz. The annual increase in PG volumes is 1.3 million tons [3].

For the experiments, a sample of PG from “Kazphosphate” LLP was purchased. The laboratory sample was pulverized in a planetary mono mill “Pulverisette 6”, “Fritsch” (Germany) with further sieving on a vibrating screen, “Analizette 3”, “Fritsch” (Germany), to a target fraction of ≤ 0.056 mm. The analysis of the content of components in dry PG was carried out by quantitative chemical and X-ray fluorescence methods. The contents of the most prevailing REEs – yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium – are listed in Table 1. According to the results of the X-ray phase analysis, the main phase is the mineral basanite – 73.3 w.% (Figure 1, Table 2).

PG decomposition was carried out under simple conditions and using the microwave decomposition system “Speedwave 4”, “Berghof” (Germany). As decomposing agents used nitric, hydrochloric, sulfuric acids and mixtures thereof. During autoclave opening of the REEs, optimal conditions were selected: temperature ($160 \div 200$ °C), process time ($7.5 \div 15$ min.), the composition of the decomposing mixture, the ratio S:L (1:2-40).

The optimal conditions for opening Ce, Y, La, Nd under simple conditions and closed autoclave conditions are determined. The leaching maximum of yttrium, lanthanum and neodymium is achieved under the following conditions: 15%-HNO₃ + H₂O₂, S:L = 1:40, t = 60 min, T = 80-100 °C, while the concentrations of yttrium, lanthanum and neodymium are – 116.4; 85.8; 77.5 ppm respectively. For cerium: 56%-HNO₃ + H₂O₂, S:L = 1:40, t = 60 min, T = 80-100 °C, C_{Ce} – 143.3 ppm. Under autoclave leaching of PG, C_Y = 179 ppm, C_{La} = 134.6 ppm, C_{Nd} = 107.6 ppm, C_{Ce} = 148.8 ppm, under the following conditions: 10%-H₂SO₄ + H₂O₂, S:L = 1:40, t = 15 min., T = 180 °C, P = 60 atm, $\nu = 2\ 500$ Hz.

Table 1 – The results of quantitative chemical analysis of PG

Element	Y	La	Ce	Nd	F	P	Fe
C, w. %	0.0063	0.0043	0.0052	0.0040	7.3010	0.7750	0.9752

Table 2 – The results of X-ray phase analysis of PG

№	Phase	Formula	Content, w. %
1	Bassanite	CaSO ₄ ×0,5H ₂ O	73.3
2	Quartz	SiO ₂	16.3
3	Calcium Pyrophosphate	Ca ₂ P ₂ O ₇	2.7
4	Sodium Hexafluorosilicate	Na ₂ SiF ₆	2.6
5	Fluorapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	2.2
6	Potassium magnesium phosphate	KMgPO ₄	1.6
7	Calcium cohomonite	Ca(Mn,Ca)(CO ₃) ₂	1.3

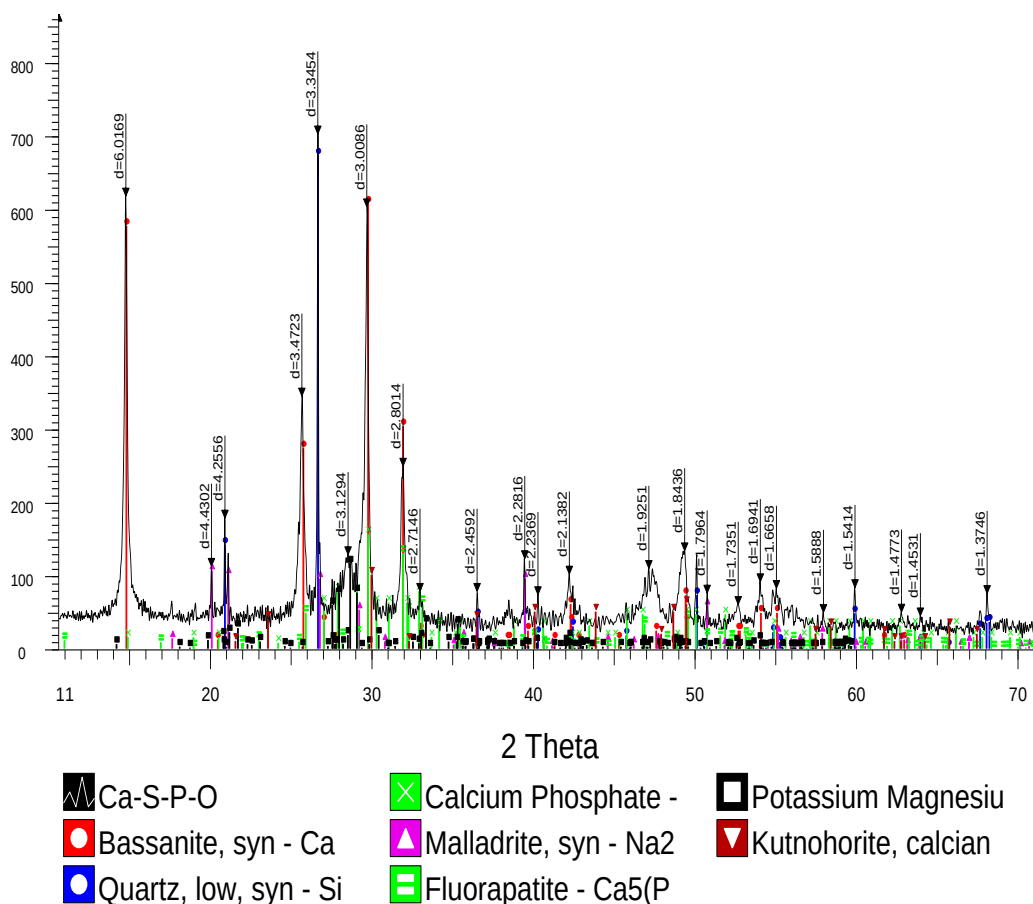


Figure 1 – Diffraction pattern with the composition of the initial PG

References

1. C.R. Cánovasa, S. Chapron, G. Arrachart, S. Pellet-Rostaing. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – V.219. – P. 225-235.
2. B.K. Massalimova, Kh. R. Sadieva, G.K. Matniyazova, I.G. Tsoy, D.A. Kulbaeva, A.B. Satkymbaeva, A.A. Bakybayev. Extraction of rare-earth elements from the composition of Karatau phosphorites // *Of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences*. – 2018. – V.3. – (429). – P.309-316.
3. The project for the section “Environmental Protection for the RP” “Construction of a phosphogypsum dump”. – Taraz, “Mineral Fertilizers affiliate of “Kazphosphate” LLC. – 2018.

СИНТЕЗ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ АКТИВАЦИЕЙ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А. Хамидоллаева, В.И. Капралова

Казахский Национальный Исследовательский Технический Университет имени К.И.

Сатпаева – Satbayev University

Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева 22

В современном Казахстане одним из способов повышения урожайности пахотных земель без дополнительных капитальных вложений является более полное использование растительного потенциала культуры, сорта, почвенного покрова и удобрений. В сложившейся ситуации необходим поиск безотходных, экологически чистых методов переработки чистых фосфоритов. Одним из таких методов является механическая активация фосфатных руд с целью получения готового удобрения [1-3].

Сущность механической активации фосфоритной муки заключается в тонком измельчении в специальных аппаратах, типа планетарной мельницы [2]. Показано, что при механической активации, сопровождающейся структурной деформацией, снижается кристалличность природных фосфатов, возрастает их аморфность и удельная поверхность, и как следствие этого, повышается агрохимическая активность измельченных продуктов за счет увеличения содержания цитратно- и лимоннорастворимых форм P_2O_5 [2-3].

В КазНТУ им. К.И.Сатпаева ведутся работы по исследованию свойств фосфорных удобрений, содержащих микроэлемент марганец, полученных механической активацией смесей фосфоритов Каратау и отходов обогащения рудного сырья. Исходными веществами служили фосфорит Каратау, отходы гравитационного обогащения марганецсодержащей руды месторождения Ушкатын-III и отвальные хвосты крупнокусовой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем. Марганец, как микроэлемент, активирует ферменты, играет определенную роль в окислительно-восстановительных процессах, в синтезе аскорбиновой кислоты, в фотосинтезе и образовании хлорофилла и необходим для всех сельскохозяйственных культур [4].

Вещественный состав марганецсодержащих отходов, изученный методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором показан в таблице 1, а фазовый состав, изученный рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $CuK\alpha$ – излучением, β -фильтр представлен в таблице 2.

Таблица 1 - Вещественный состав проб марганцевых руд

Место-рожде-ние	Содержание компонентов, масс.%										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	PbO
Жайрем	0,96	1,56	3,50	24,34	1,09	0,77	54,42	0,56	10,12	2,67	0,0
Ушка-тын-III	0,0	1,41	13,93	18,21	0,37	0,0	42,98	0,0	20,26	2,71	0,13

Таблица 2 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа кристаллических фаз отходов обогащения марганцевых руд

Минерал	Химическая формула	Месторождение	
		Жайрем	Ушкатын-III
		Содержание, масс.%	
Кальцит	CaCO ₃	76,4	65,7
Кварц	SiO ₂	16,4	28,5
Браунит	(Mn ₂ O ₃) ₃ MnSiO ₃	4,9	1,3
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	2,4	4,5

Из результатов следует, что основной фазой в обоих пробах является кальцит CaCO₃ при содержании от 65,7 (м. Ушкатын-III) до 76,4 (м.Жайрем) масс. %.

Содержание марганца в пересчете на диоксид довольно высокое и составляет 10,12 масс.% в отвальных хвостах крупнукосковой отсадки руды м.Жайрем и 20,26 масс.% в отходах гравитационного обогащения руды м. Ушкатын-III. Несмотря на более высокое содержание марганца в хвостах обогащения м. Ушкатын-III для дальнейших исследований были выбраны отвальные хвосты крупнукосковой отсадки руды м.Жайрем не содержащие токсичных соединений свинца (таблица 1).

Синтез фосфорных удобрений на основе природного и техногенного сырья проводили механической активацией смесей природных фосфоритов месторождения Каратау с отходами обогащения рудного сырья в шаровой планетарной мельнице типа «Агитатор 2S» при соотношении компонентов 1:1 в зависимости от времени измельчения. Состав механоактивированного фосфорита и продукта на его основе показан в таблице 3. Удобрительные свойства фосфорных удобрений, полученных механической активацией (МА) смесей фосфоритов Каратау с отходами обогащения марганцевой руды м.Жайрем, оценивали по содержанию в них пентаоксида фосфора P_2O_5 в формах, усвояемых растениями (т.е. по сумме водо- и цитратнорастворимой), (таблица 4), которые определяли по стандартным методикам [5].

Таблица 3 - Вещественный состав механоактивированного фосфорита и продукта на его основе. Время измельчения 10 мин.

Состав МА продукта	Содержание компонентов, масс.%										
	F	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO
фосфорит	3,11	3,82	2,53	25,59	24,06	0,90	0,97	36,82	0,0	0,39	1,82
фосф.:Мпотх = 1:1	0,47	2,88	2,77	21,95	15,20	0,96	0,81	48,63	0,23	4,06	2,03

Таблица 4 – Зависимость содержания усвояемых форм P_2O_5 в продуктах механической активации от времени измельчения

Состав удобрений	Время измельчения, мин	Содержание усвояемых форм P_2O_5 , отн.%		
		Водорастворимая	Цитратно-растворимая	Лимонно-растворимая
МА фосфорит	5	0,0	7,4	57,5
	10	0,0	8,6	58,5
	20	0,0	8,7	59,2
МА смесь фосфорит : Мпотходы = 1 : 1	5	0,4	7,5	62,4
	10	1,6	9,3	65,7
	20	1,2	9,2	65,1

Из результатов следует, что механическая активация смеси фосфорита с марганецсодержащими отходами приводит к существенному снижению содержания фтора в продукте (таблица 3). Также, совместная механическая активация фосфорита с отходами обогащения приводит к появлению в продуктах водорастворимой формы P_2O_5 и увеличению содержания усвояемой формы ($P_2O_5^{B.P.} + P_2O_5^{Ц.P.}$) (таблица 4).

Литература

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
2. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. - Новосибирск: изд. СО РАН, Филиал ГЕО, 2002. - 223 с.
3. Беглов Б.М., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч., Умаров Т.Ж. Активация природного фосфатного сырья. – Ташкент-Ургенч: изд-во «Хорезм», 1999. – 112 с.
4. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Колос, Мир, 1989. – 439 с.
5. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕФОСФАТНОГО ПРОДУКТА НА РОСТ И СКОРОСПЕЛОСТЬ СОРГО В АРИДНЫХ УСЛОВИЯХ ЮГО-ВОСТОКА КАЗАХСТАНА

**Ыдырышева С.К., Кубекова Ш.Н., Капралова В.И., Анапияев Б.Б.,
Ибраимова Г.Т.**

Казахский Национальный Исследовательский Технический Университет
имени К.И. Сатпаева, Республика Казахстан, г. Алматы

Satbayev University

e-mail: saulet_karimbekovna@mail.ru

Актуальной проблемой современности является создание способов и технологий переработки твердых промышленных отходов, в частности, нерудных материалов хвостов обогащения золотосодержащих руд, полиметаллических руд и руд цветных металлов, основными компонентами которых являются соединения кремния. Одним из перспективных направлений переработки является получение на их основе кремнефосфатных удобрений [1].

В КазНТУ им. К.И. Сатпаева ведутся работы по разработке технологии получения кремнефосфатных удобрений путем механохимической активации (МХА) смесей фосфоритов Каратау с отходами обогащения золотосодержащих руд Казахстана [2].

Удобрительные свойства кремнефосфатных материалов, полученных механохимической активацией (МХА) смесей фосфоритов Каратау с отходами обогащения золотосодержащей руды м.Пустынное, оценивали по содержанию в них пентаоксида фосфора P_2O_5 в формах, усвояемых растениями (т.е. по сумме водо- и цитратнорастворимой), которые определяли по стандартным методикам [3]. Экстрагирование усвояемых соединений кремния проводили дистиллированной водой при соотношении Т:Ж = 1:100 в течении 30 минут при встряхивании на шейкере. Монокремниевую кислоту и ортосиликаты в водном растворе определяли спектофотометрическим методом по образованию с молибдатом аммония желтого комплекса гетерополи-кремнемолибденовой кислоты [4]. Контрольным удобрением служила фосфоритная мука. Также в качестве контрольного образца исследовали механоактивированный в тех же условиях фосфорит Каратау без каких-либо добавок.

Полученные результаты представлены в таблице 1, из которых следует, что товарная фосфоритная мука представляет собой лимоннорастворимое фосфорное удобрение, содержащее также 8,6 отн.% цитратнорастворимой формы P_2O_5 . Водорастворимая форма P_2O_5 , а также усвояемый кремний (монокремниевая кислота) в фосмуке отсутствуют.

Таблица 1 – Содержание усвояемых соединений фосфора и кремния в кремнефосфатных удобрениях, полученных методом МХА смесей фосфоритов Каратау и отходов обогащения золотосодержащей руды м. Пустынное

Состав удобрения	Содержание усвояемых форм P_2O_5 , отн. %			Усвоя- емый кремний, мг/л
	водо- раство- римая	цитратно- раствори- мая	лимонно- растворимая	
Исходный фосфорит Каратау (фосмука - контроль)	0,0	8,6	58,5	0,0
Сухой метод				
Механоактивированный (МХА) фосфорит Каратау	1,2	30,5	65,8	20,5
Продукт МХА фосфорит:Аи-отходы = 1:1	1,4	51,7	100,0	42,5
Мокрый метод				
Продукт МХА фосфорит:Аи-отходы: H_3PO_4 = 1:1:0,68 Сушка при 100°C	23,1	27,4	63,3	53,0
Продукт МХА фосфорит:Аи-отходы: H_3PO_4 = 1:1:0,68 Сушка при 200°C	0,4	16,8	25,1	20,0

Из результатов следует, что ультратонкое измельчение природного фосфорита Каратау приводит к появлению в продукте как водорастворимой формы P_2O_5 – 1,2 отн.%, так и усвояемого кремния в количестве 20,5 мг/л.

Кремнефосфатный продукт МХА сухим методом смеси фосфорита Каратау с отходами обогащения золотосодержащей руды м. Пустынное является полностью лимоннорастворимым с содержанием усвояемых форм P_2O_5 равным 53,1 отн.% ($P_2O_5^{B.P.} + P_2O_5^{U.P.}$). Содержание усвояемого кремния составляет 42,5 мг/л, что практически в 2 раза превышает это содержание в механоактивированном фосфорите.

В кремнефосфатном продукте, полученном механохимической активацией смеси фосфорита Каратау с отходами обогащения золотосодержащей руды м. Пустынное мокрым методом с последующей сушкой продукта при 100°C, содержание усвояемых форм P_2O_5 несколько меньше, чем при сухом методе МХА и составляет 50,5 отн.% ($P_2O_5^{B.P.} + P_2O_5^{U.P.}$). Но при этом в 16,5 раз возросло содержание водорастворимой формы $P_2O_5^{B.P.}$ (23,1 отн.%). Также в 1,25 раз увеличилось содержание усвояемого кремния (53 мг/л). Повышение температуры сушки до 200°C снижает содержание всех усвояемых соединений фосфора и кремния, что, вероятно, связано с образованием при этой температуре дифосфатных соединений, что подтверждается данными ИКС. Так, продукты МХА на основе отходов золотосодержащей руды полученные мокрым методом и высушенные при 200°C содержат полосы поглощения характеристичные валентным колебаниям гидродифосфатного аниона $H_2(P_2O_7)_2^{6-}$ в области 3440; 2300; 1640; 990; 880; 760 cm^{-1} , а также полосы поглощения характеристичные валентным колебаниям дифосфата кремния: 1162; 760 и 520 cm^{-1} .

Кремнефосфатный продукт, полученный механохимической активацией смеси фосфорита Каратау с отходами обогащения золотосодержащей руды м. Пустынное мокрым методом с последующей сушкой продукта при 100°C был передан на полевые испытания с целью изучения его влияния на рост и развитие культуры сорго в аридных условиях юго-востока Казахстана. Испытания проводили на культуре сорго 4-х генотипов: Каз-16; Каз20; Simon и Black top. Контрольными служили посевы сорго тех же генотипов без внесения удобрений. Результаты испытаний представлены в таблице 2:

Таблица 2 - Влияние кремнефосфатного продукта (КФП) на рост и скороспелость сорго в аридных условиях юго-востока Казахстана

Генотип	Высота растений, см		Толщина стебля, см		Скороспелость (% растений в фазе колошения)	
	Контроль	КФП	контроль	КФП	контроль	КФП
Каз-16	166,52	192,85	1,61	1,21	60	85
Каз-20	177,71	218,00	1,89	1,49	60	90
Simon	179,00	215,00	0,95	1,21	49	89
Black top	176,75	175,38	1,59	1,73	57	80

Из результатов следует, что внесение кремнефосфатного продукта (КФП) в 1,4÷1,8 раз повышает скороспелость растений, увеличивая их высоту в 1,15÷1,23 раз, что свидетельствует о высокой эффективности разработанных кремнефосфатных продуктов.

Литература

1. Матыченков В.В., Абишева З.С., Бектурганов Н.С., Бочарникова Е.А. Кремниевые удобрения на основе отходов металлургических и химических промышленных предприятий // Доклады национальной академии наук республики Казахстан. 2006. № 2. С. 27-31.
2. Кубекова Ш.Н., Капралова В.И., Раимбекова А.С., Ибраимова Г.Т. Кремнефосфатные удобрения на основе природного и техногенного сырья/ Сб. материалов «Worldwide Congress of Mineral Fertilizer & Pesticide Producers», май 15-19, 2018. – Грузия, Батуми. – С.16-17.
3. ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.
4. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Аммосова Я.М. Влияние кремниевых удобрений на растение и почву // Агрохимия. 2001. №12. С 30-37.

ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТА НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СЛАБОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ УРАНОВОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

А.Д. Алтынбек¹, К.А. Кадирбеков², А.К. Кадирбеков², А.Ж. Прназарова², А.Ж. Абюров², А.А. Рыспаева², К.Т. Тилеуханова³, Р.Н. Ажигулова³

¹ТОО «Семизбай –У»; ³Казахский национальный университет им. Аль-Фараби;

²ТОО «Казатомпром-Сорбент»,

г. Алматы, ул.Шевченко, 29/133, info@kazsorbent.kz

В процессе переработки продуктивных растворов на уранодобывающем предприятии ежесуточно образуются слабокислотные оборотные растворы в больших объемах. Оборотные растворы после отстаивания в емкости-отстойнике и очистки на фильтрах поступают, обратно, в емкость продуктивных растворов. Однако, несмотря на наличие узла механической очистки, не удается достичь необходимой степени осветления и очистки, которое удовлетворило бы требованиям, предъявляемым к составу оборотных растворов. В оборотных растворах остаются трудно осаждаемые мелкодисперсные частицы, а также коллоидные частицы, которые накапливаются в ходе многократной циркуляции в технологическом цикле перерабатывающего комплекса предприятия. Как известно, применяемые типичные механические методы очистки позволяют обычно выделять частицы крупнее 100-200 мкм. Поэтому, в этом аспекте, определенный интерес представляет исследования процесса осветления и очистки путем ускорения разделения мелких, твердых, трудноосаждаемых взвешенных частиц дисперсной фазы оборотного раствора под влиянием стойких в кислых средах флокулянтов. Эффективность флокуляции зависит как от характеристик флокулянта (химический состав, молекулярная масса, концентрация и др.), так и от характеристик дисперсной системы (концентрация дисперсной фазы, состав дисперсионной среды, рН и др.). Обычно, флокулянты являются водорастворимыми высокомолекулярными соединениями, которые при введении в дисперсные системы адсорбируются или химически связываются с поверхностью частиц дисперсной фазы и объединяют частицы в агломераты (флокулы), способствуя их быстрому осаждению. В данной работе был использован полимерный флокулянт с условным названием Ф30.

Исходные и обработанные флокулянт Ф30 пробы оборотных растворов анализированы на содержание в нем механических взвесей на приборе QICPIC Luxell, - анализаторе размеров и формы частиц, который позволяет измерять частицы в диапазоне от 1 мкм до 30 мм с применением метода анализа изображений.

На рисунке 1 представлены кривые по результатам гранулометрического анализа взвешенных частиц проб исходного и обработанного флокулянт Ф30 оборотного раствора. Из графика следует, что кривая распределения твердых частиц по размерам в интервале 10-300 мкм проходит через максимум. Это значит, что среди частиц с размером выше 10 мкм и ниже 300 мкм, максимальное количество частиц имеют размер 45-60 мкм и их содержание составляет 97,5%.

При добавлении расчетного количества флокулянта Ф30 пробу оборотного раствора мелкие частицы увеличиваются в более крупные флокулы, максимальный размер которых достигает 1000 мкм. В пробе оборотного раствора, обработанного флокулянт Ф30, максимальное количество частиц имеет размер 600 мкм и их содержание в пробе равны 98,5%. Следует отметить, что расположения максимумов в кривой и их высота изменяются с увеличением концентрации флокулянта в оборотном растворе.

На рисунке 2, для подтверждения вышесказанного, выборочно собраны и выставлены формы и размеры таких взвешенных частиц.

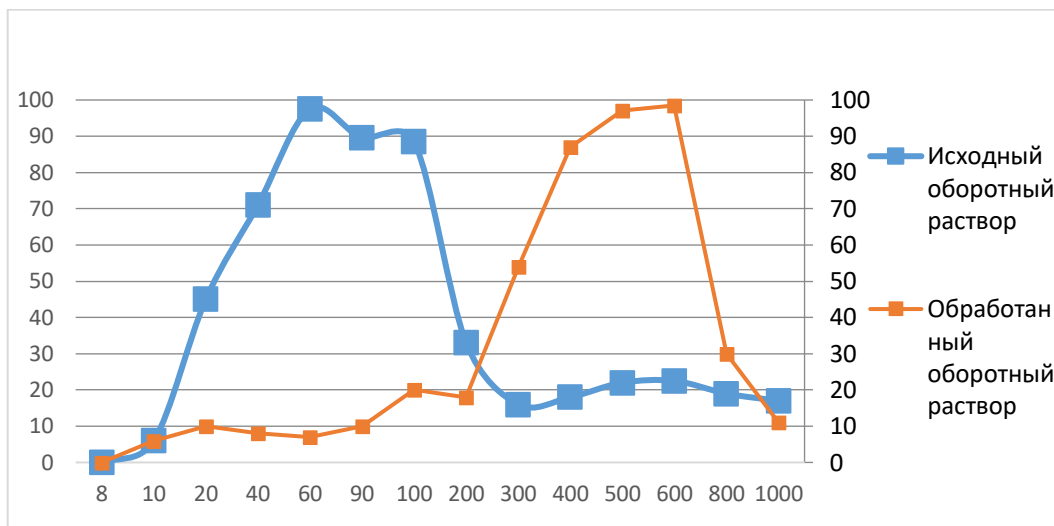


Рисунок 1 – Гранулометрические составы взвешенных частиц в исходном и обработанного флокулянт Ф30 пробах оборотного раствора, полученные на анализаторе размеров и форм частиц QICPIC Luyell:

Исходный
оборотный
раствор

EQPC	10.681 μm	EQPC	60.422 μm	EQPC	106.812 μm
FERET_MEAN	12.028 μm	FERET_MEAN	79.023 μm	FERET_MEAN	121.342 μm
Sphericity	0.886	Sphericity	0.722	Sphericity	0.858
Aspect ratio	0.707	Aspect ratio	0.554	Aspect ratio	0.723
Convexity	1.000	Convexity	0.727	Convexity	0.873
Straightness	1.000	Straightness	1.000	Straightness	1.000
Elongation	1.000	Elongation	0.296	Elongation	0.555
Image number	0	Image number	7	Image number	1

Оборотный
раствор,
обработанный
флокулянт
Ф30

EQPC	171.233 μm	EQPC	193.445 μm
FERET_MEAN	232.361 μm	FERET_MEAN	220.102 μm
Sphericity	0.511	Sphericity	0.748
Aspect ratio	0.887	Aspect ratio	0.630
Convexity	0.637	Convexity	0.871
Straightness	0.787	Straightness	1.000
Elongation	0.157	Elongation	0.430
Image number	2821	Image number	1961

Рисунок 2 – Визуализация форм и размеров взвешенных частиц проб оборотного раствора на анализаторе размеров и форм частиц QICPIC Luyell

Исследования показали, что процесс флокуляции с применением флокулянта Ф30 влияет на размерность механических частиц слабокислотного оборотного раствора, что является важным фактором для дальнейшего его применения в процессе очистки технологических растворов урановых предприятий в сочетании с процессом фильтрации.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА НА ПРОМЫШЛЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАГНИЯ

А.П. Ауешов, К.Т. Арынов, А.К. Диканбаева, У. Берикова

ТОО «Aspan Tau Ltd»,
г. Алматы, мкр.Калкаман-2, ул.Ашимова, 255

Потребление магнийсодержащих соединений является неотъемлемой частью современного химического производства. В настоящее время в Казахстане нет собственного производства промышленно важных соединений магния и магнийсодержащих удобрений. Внутренний спрос удовлетворяется за счет импорта.

Располагая собственным магнийсодержащим источником сырья (техногенное сырье в количестве 500-600 млн. тонн содержащее 40-45 мас.% MgO, Житикаринское месторождение Костанайской области), а также мощностями по производству серной кислоты, наиболее целесообразным направлением обеспечения потребностей различных отраслей промышленности РК в магнийсодержащих реагентах (оксид, гидроксид, нитрат, хлорид и сульфат магния), а также магнийсодержащих удобрениях, является их организация производства внутри страны.

Несмотря на многочисленность и многоплановость проведенных исследований на сегодняшний день отсутствуют промышленно-освоенные технологии утилизации отходов производства асбеста с получением соединений магния.

Переработка отходов по разработанной нами технологической схеме позволяет получить из серпентинитовых отходов хризотил-асбеста следующие магнийсодержащие конкурентноспособные соединения: сульфат-, хлорид-, нитрат магния, соответствующие по качествам требованиям ГОСТов, а также новые кремний- и фосфорсодержащие магниевые удобрения. Так, соли магния – $MgCl_2$, $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$ являются исходными веществами для производства промышленно важных соединений – оксида магния, гидроксида магния и металлического магния.

Нами определены, что 50% Mg в техногенном отходе располагаются в бруситовом слое структуры серпентинита, а 50% Mg располагаются во внутреннем слое (полости трубок) молекул. Магний из бруситового слоя, т.е. 50% Mg от общего его содержания в серпентините легко извлекается кислотами низкой концентрации, остальное количество, т.е. 50% Mg (расположенные во внутреннем слое) можно отнести к трудноизвлекаемой части магния из молекулярной структуры серпентинита при кислотной их обработки. Установлено, что лимитирующей стадией технологической переработки связано с образованием труднофильтруемой гелевой формы кремнезема именно при выделении соединений магния из внутреннего слоя серпентинита. В зависимости от расположения магния в структуре серпентинита можно условно поделить на: легкоизвлекаемые (расположенные в бруситовом слое, 50%) и трудноизвлекаемые (расположенные во внутреннем слое, 50%).

Таким образом, разработанный инновационный кислотный метод переработки серпентинитового хризотил-асбестового отхода (ХАО) предполагает использовать легкоизвлекаемой части магния (до 50%) для получения солей магния, достаточно высокого качества (с содержанием примесей не более 0,5%), без особых технологических осложнений и затруднений с минимальными затратами. Трудноизвлекаемая же часть магния (50%), которая остается в составе твердого остатка, после разделения (фильтрации) раствора солей магния, используется для получения кремний-магний-фосфорсодержащие (КМФ) удобрение.

Схема комплексной переработки отхода представлена на рисунке 1.

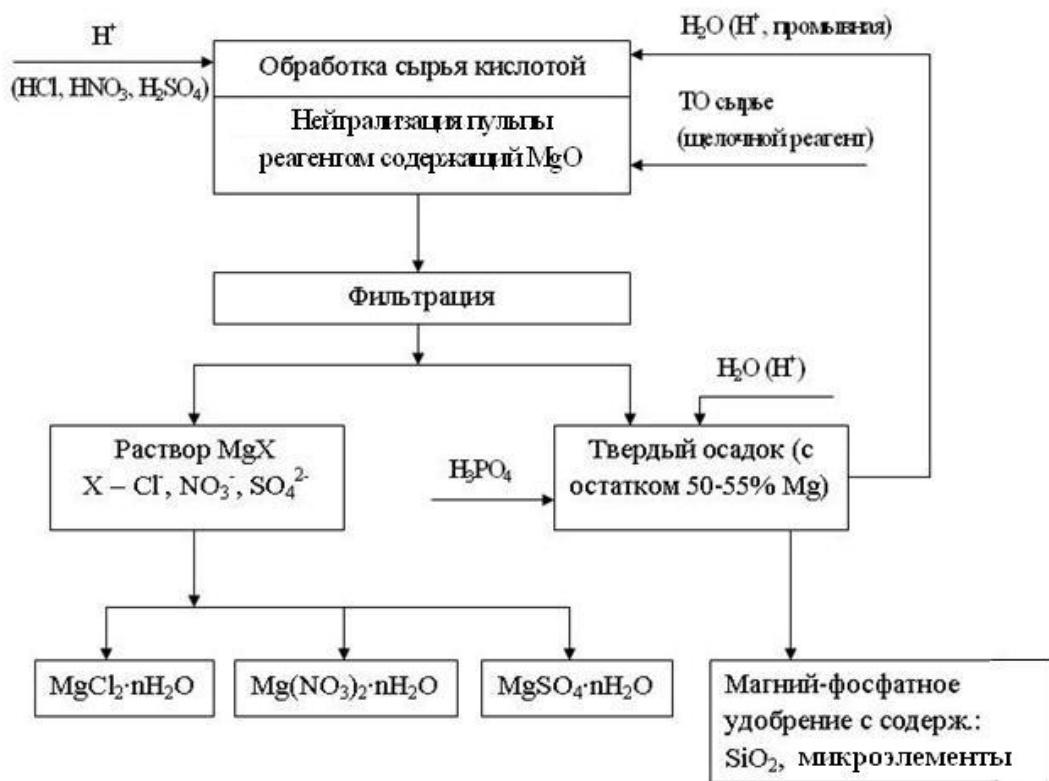


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки серпентинитов

Изучение эффективности применения отдельных видов минеральных кислот (HCl , HNO_3 и H_2SO_4), в качестве основного реагента (основной расходной материал производства), для переработки отхода указывает на эффективность использования серной кислоты.

При использовании *серной кислоты* (H_2SO_4) с получением соли сульфата магния – MgSO_4 (по чистоте не менее 99,0%). Полученный MgSO_4 можно применить для производства гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и оксида магния (MgO) «мокрым» способом. этого способа приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Эффективность процесса при использовании серной кислоты

Исходные реагенты				Полученные продукты			
Наименование расходных реагентов	Масса, тонна	Цена за 1 тонну	Сумма, доллар США	Наименование продукта переработки	Масса, тонна	Цена за 1 тонну	Сумма, доллар США
Серная кислота (H_2SO_4) – 92,5%	1,08 (1 т)	95\$	103,78	Оксид магния (MgO)	0,41	4000\$	1640
Гидроксид натрия (NaOH) – 99%	0,82 (1 т)	763\$	634,36	Сульфат натрия (Na_2SO_4)	1,44	2003\$	2884,69
Всего			738,14				4524,69

Технологический цикл заканчивается обработкой твердого остатка фосфорной кислотой с получением магний-фосфатных удобрений.

Таким образом, разработанная технологическая схема позволяет комплексно и экономически эффективно переработать серпентинитовые отходы производства хризотил-асбеста.

КЕЙБІР Р- ЖӘНЕ d-МЕТАЛДАРДЫҢ ҚОСЫЛЫСТАРЫН АЛУДЫҢ ЖАҢА ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ ЖӘНЕ ОСЫ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ҚОЛДАНЫЛУЫ

А.К. Баешова¹, Ф.М. Жұмабай¹, Ә.М. Қоңыратбай¹, А.Б. Абукасова¹,
М.Ш. Шакенова¹, А. Баешов²

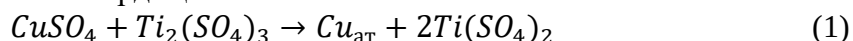
¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби

²Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского

Көптеген металдардың тұздарын алу әдістері химиялық реакцияларға негізделген. Бұл әдістер әдетте бірқатар реагенттердің шығынын талап етеді, жүретін процестер бірнеше сатылардан құралады және алынған өнімдерде оларды ластайтын аниондар мен катиондар көп болады, демек, дайын өнімді жуу, тазарту сатылары да ұзақ болуы мүмкін. Мұндай әдістер металдардың қасиеттеріне де тікелей байланысты. Мысалы, электрохимиялық қатарда мыс асыл металдарға жақын орналасқан және қышқыл ерітінділерден сутекті ығыстырып шығармайтыны белгілі. Тотықтырғыш емес ортада мыс мүлде тотықпайды. Бірақ көптеген ерітінділердің құрамында еріген оттегі болғандықтан, катодтық деполяризация құбылысы орын алады да, мыс шамалы мөлшерде коррозияға ұшырауы мүмкін. Күкірт және тұз қышқылы мыспен әрекеттеспейді, бірақ оттегі қатысында бұл реакциялар жүреді де мыс тұздарының түзілуі әбден мүмкін. Десе де, бұл реакциялардың жылдамдықтары өте төмен және мыс қосылыстарын жоғары шығыммен алу іске асырылмайды. Мыстың қышқылдармен әрекеттесуін химиялық өндеу процесін іске асыру үшін пайдаланады. Бұл кезде мыс тетіктерінің беттік қабаты тегістеледі немесе жылтырайды [5,6].

Әрине, кейбір оттекті бейорганикалық қышқылдармен әрекеттесу нәтижесінде мыстың кейбір қосылыстарын синтездеуге де болады. Мыс және оның қосылыстары аса көп таралған және олардың қолданылу салалары да өте кең және аумақты. Мыстың бинарлы қосылыстарын, оның ішінде мыс галогенидтерін алу мәселелері жаңа көзқарастарды дамытуды, жаңа технологияларды жасауды талап етеді. Мысалы, мыс (I) иодиді әртүрлі химиялық процестерде катализатор ретінде және прибор жасау өндірісінде қолданылады. Мыс (I) иодидінің аса жиі қолданылатын саласы – ол лабораторияларда - сынапты индикациялау үшін.

Біздің жұмысымызда ең алдымен элемент күйіндегі мысты активтендіріп, содан кейін одан тура жолмен мыстың бинарлы қосылыстарын, атап айтқанда, мыс (I) иодидін және мыс (I) сульфидін алуды іске асырдық.



Реакция нәтижесінде өте активті, реакцияға түсу қабілеті өте жоғары атомарлы мыс түзіледі. I-реакцияның жүру барысында ерітіндінің түсінің өзгеруін қадағаласақ, мыс сульфаты өзінің көк түсін, ал титан (III) иондары күлгін түсін жоғалтады. Демек, реакция толық жүрген кезде атомарлы мыс түзілуіне және түссіз титан (IV) иондарының түзілуіне байланысты ерітінді түссізденеді. Бұл сәтте мыс атомарлы күйде болғандықтан, көзге көрінбейді деп болжадық. Ал шамалы уақыт өткеннен кейін, шамамен 2-3 минут ішінде ерітінді түсі ақшыл қызғылт түске боялады, себебі бұл кезде мыс атомдары біріге бастайды да, нанокұрылымды ұнтақтар түзіледі, тіпті мыс коллоидты күйге өтеді. Осы күйлерде болуына байланысты мыс атомдары аса активті болады, сол себептен осы ерітіндіге йод ерітіндісін бөлме температурасында қосқанда, тез арада келесі реакция (2) орын алады да, мыс (I) иодиді түзіледі:

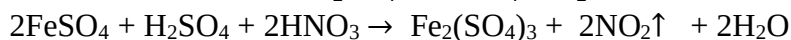
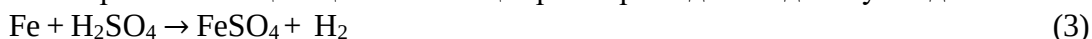


Қорыта айтқанда, алғаш рет мыс иондарын титан (III) иондарымен тотықсыздандыра отырып, атомарлы мыс түзілетіндігі және ол атомдар 2-3 минут аралығында тұрақты болатындығы анықталды. Зерттеулер нәтижесінде әртүрлі қолданысқа ие мыс (I) иодидін алудың тиімді әдісі жасалды. Ұсынылып отырған әдістің өзіндік құны есептеліп, басқа әдістермен алынатын мыс (I) иодидінің құнымен салыстырылғанда ұтымды екені көрсетілді. Дәл осы әдісті пайдаланып, мыс (I) сульфидінің алынатыны көрсетілді.

Біздің жұмыстарымыздың тағы да бір қыры – бұл электродтардың электрохимиялық тізбекте биполярлы қосылуын пайдалану. Әдебиеттерде келтірілген мәліметтерде биполярлы электродтарды тұрақты ток әсерімен жүргізетін электролиз кезінде қолдану туралы деректер көптеп кездеседі [3]. Бірақ айнымалы ток әсерімен жүргізетін электролиз кезінде электродтардың

биполярлы қосылуы туралы деректерді біз кездестірмедік. Сол себептен, алғаш рет өндірістік жиіліктегі (50 Гц) айнымалы токпен поляризациялау арқылы күкірт қышқылы ерітінділерінде биполярлы қорғасын электродтарын пайдаланумен электролиз процесін зерттедік. Айнымалы токтың анодты жартылай периодында қорғасынның екі валентті күйге дейін барлық монополярлы және биполярлы электродтарда тотығатыны көрсетілді. Содан кейін анодты жартылай период катодты жартылай периодқа ауысады, демек, қорғасын электроды катод қызметін атқарады және оның бетінде сутек бөлінеді. Екі валентті қорғасын иондары электрод аумағындағы кеңістікте сульфат-аниондарымен әрекеттеседі де, қорғасын (II) сульфаты түзіледі. Қорғасын электродтарының массасының азаю мөлшеріне ток тығыздығының әсері зерттелді. Электродтардың массаларының жиынтықты түрде азаю мөлшері ток тығыздығын $1200-1400 \text{ A/m}^2$ – ге дейін арттырғанда көбейетіні, ал 2000 A/m^2 аумағында - айтарлықтай төмендейтіні көрсетілген, бұл қосымша реакциялардың жылдамдығының артуына байланысты. Тәжірибе ұзақтығының 0,5-2 сағат аралығында электродтар массасының азаю мөлшері артады. Бірақ 2 сағаттан кейін - бұл шама тұрақты қалыпқа түседі. Мұның себебі, электродтар бетінде қорғасын (II) сульфаты жинақталады да, еру процесіне кедергі келтіре бастайды деп болжауға болады. Биполярлы электродтарды қолданған кезде түзілген қорғасын (II) сульфатының массасы екі монополярлы электрод қолданып жүргізген электролизбен салыстырғанда, бірдей ток күшінде, жуық шамамен 2,4 есе артық екені анықталды.

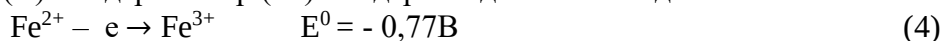
Осындай қосылыстар синтездеу жұмыстары темір электродтарымен де қарастырылды. Темір электродтарының электрохимиялық қасиеттері күкірт қышқылы ерітінділерінде зерттелді. Темірдің еруін стационарлы ток әсерімен, стационарлы емес ток әсерімен жүргізілген электролиз кезінде зерттедік. Сонымен қатар поляризациясыз жағдайда қышқыл ерітіндісінде еруінің нәтижесін алдыңғылармен салыстырдық. Осы тәжірибелер негізінде темір сульфаттарын алу әдістері жасалды. Темір, аса активті элемент ретінде көптеген қосылыстар түзеді. Оның қосылыстары техниканың және өнеркәсіптің салаларында кеңінен қолданылады. Мысалы, темір сульфаттары су тазартуда коагулянт ретінде пайдаланылады және күкірті көп көмірді байыту кезінде орта ретінде, рудаларды өңдеу процестерінде тағы с.с Темір (III) сульфатын алудың белгілі әдісі: оның күкірт қышқылымен әрекеттесуіне және алынған өнімді азот қышқылымен тотықтыруға негізделген. Бұл әдісте қоршаған ортаға зиян келтіретін азот қышқылын тотықтырғыш ретінде пайдалану көзделген.



Біздің жұмысымызда темірді ең алдымен айнымалы (стационарлы емес) токпен тотықтырып, содан кейін тұрақты (стационарлы) токпен электролиз жүргіздік.

Айнымалы токпен электролиз жүргізу кезінде арнайы құрылған қондырғы арқылы токтың екі жартылай периоды пайдалануға қол жеткіздік. Бұл кезде анодтық жартылай периодта темірдің екі валентті иондарын түзе еруі орын алады және әдеттегі электролиз нәтижесімен салыстырғанда, темірдің еруінің қарқындылығы екі есе артатыны анықталды.

Түзілген күкірт қышқылды ерітінді бөлек жиналған қондырғыға анодтық кеңістікке жіберіледі. Бұл кезде темір (II) иондары темір (III) иондарына дейін тотығады:



Электролизерде темір (III) сульфаты жинақталады. Электролизден кейін алынған ерітіндіні буландырып, мақсатты реагентті бөліп алуға қол жеткізілді.

Сонымен бірқатар эксперименттердің нәтижесінде әртүрлі электрохимиялық тәсілдерді пайдалана отырып, мыс (I) иодидін және сульфидін, қорғасын (II) сульфатын, темір (III) сульфаттың алудың әдістері ұсынылды. Бұл әдістер Қазақстан Республикасының патенттерімен қорғалды [4].

Әдебиет

1. Mladenovic S. Hemisko poliranje metala // Zast. Mater.-1991.- 32. № 4. - С.147-150.
2. Певнева А.В., Гимашева И.М., Матерн А.И., Чупахин О.Н // Раствор для травления меди и медных сплавов / Оpubл. В Б.И. 1987, № 35. - А.С. 1339163 СССР.
3. 13 [Stephen E. Fosdick](#). Bipolar Electrochemistry / [Stephen E. Fosdick](#), [Kyle N. Knust](#), [Karen Scida](#), [Prof. Richard M. Crooks](#) // Angewandte Chemie. 2013. - Vol.52, Issue 40. P.10438-10456.
4. Баешов А., Баешова А.К., Турлыбекова М.Н., Абдувалиева У.А., Жұмабай Ф.М., Абукасова А.Б. Химический способ получения иодида меди (I) // Патент № 3829 на полезную модель (2019 г.).

ТИТАННЫҢ МЕТАЛЛ ТҮРІНДЕГІ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТӘСІЛМЕН ОНЫҢ ҚОСЫЛЫСТАРЫН АЛУ

А.К. Баешова¹, А. Баешов², Ф.М. Жұмабай¹, Г. Изтлеуов³

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби

²Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского

³Южно-Казахстанский Государственный университет имени М.О.Ауэзова

Титанның қосылыстары өндірісте және күнделікті тіршілікте әртүрлі мақсатта қолданыс тауып келеді. Оның ішінде: титан диоксиді (TiO_2) бояу, пигмент өндірістерінде, одан басқа керамика, шыны, қағаз және химия өнеркәсібінің әртүрлі салаларында қолданылып жүр. Титан диоксидін алуда негізгі шикізат ретінде ильменит (FeTiO_3) қолданылады. Ал титанның металдық күйін пайдаланып, титан қосылыстарын алу бүгінгі күнге дейін шешілмей келе жатқан проблемалардың бірі.

Табиғатта таралуы бойынша титан оныншы орында жайғасқан. Титан кендері бірқатар елдерде бар, оның ішінде Жапония, Австрия, Оңтүстік Корея, Украина, Ресей. Титанның айтарлықтай көп тарағанына қарамай, бұл металды сақтап қалып, табиғи ресурстарды үнемдеуге тырысу қажет. Қазіргі кезде титан металдық күйінде өзінің физика – химиялық қасиетіне байланысты – машина және кеме жасау, авиакұрылыс, металлургия, химия, ал қосылыстар түрінде фармакология, косметика және де басқа өндірістерде кеңінен қолданыс тауып келеді [1]. Осы аталған өнеркәсіптер мен өндірістерде және салаларда, титанды қолдану мақсатында өндеу барысында оның (титанның) 23-30% жоңқалар, қиымдар, сынықтар түрінде қалдыққа айналады. Осы металл күйіндегі қалдықтар бүгінгі күнге дейін өңделмей жинақталып жатыр. Себебі, титан өте қатты, балқу температурасы өте жоғары және бөлме температурасында ешқандай еріткіштерде ерімейтін металл. Сол себепті бүгінгі күнге дейін титан қалдықтарын өндеуге бағытталған тәсілдер негізінен жоғары температураларда жүретін пирометаллургиялық әдістерге негізделген. Оның өзін іске асыру үшін ең алдымен титан қалдықтарын әр жерден жинау қажет, ал тек содан кейін титан өндіретін негізгі өндіріс орнына жеткізіп, титанды рафинирлеу процесіне қатыстыру қажет. Әдебиетте келтірілген деректер бойынша, кейбір шағын кәсіпорындар титан қалдықтарын сатып алып, жинап қайта өндеуге жібереді екен [2]. Бұл процедура әрқашан және барлық жерде іске асырылмайды, сол себептен осы күнге дейін титан қалдықтарын өндейтін қолайлы әдіс табылмай келеді деп айтуға болады. Осындай себептермен металл түріндегі титан қалдықтары көптеп жиналып қалды деген мәліметтер бар. Бұл мәліметтерге көңіл бөлсек, жан-жақты қолданыс табатын титан диоксидін, сонымен қатар титанның басқа да қосылыстарын алудың жаңа әдістерін іздеу қажет сияқты және бұл мәселенің болашағы бар екені анық. Жаңа әдістер ретінде титан диоксидін немесе басқа да қосылыстарын титанның металл күйінде жинақталған қалдықтарынан алу – тиімді болып көрінеді. Бүгінгі күні титан өндіретін әлемдегі ең үлкен өндірістердің бірі – өзіміздің Өскемен қаласындағы титан-магний комбинаты [3]. Бірақ бұл мекеме титан шикізатын өндіреді, өндейді, десе де қажетті титан қосылыстарын өндірмейді. Оның есесіне, қажет болған жағдайда, титан қосылыстары қымбат бағамен шет елдерден сатылып алынады.

Титан қалдықтарынан титан диоксидін алудың химиялық және гидрометаллургиялық әдістері ұсынылған, бірақ олар қолданыс таппай келеді, себебі бұл процестер жоғары температураларда, концентрленген қышқылдарда және өте ұзақ уақыт аралығында жүргізіледі [4].

Біздің жұмыстарымыздың мақсаты: титанның электрохимиялық қасиеттерін сулы ерітінділерде зерттеп, оны тиімді әдістермен еріту арқылы осы металдың хлоридін, сульфатын, гидроксидін, диоксидін алу болып табылады. Осыған орай, титанның электрохимиялық қасиеттері анодтық – катодтық, катодтық – анодтық циклді потенциалдинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы, сонымен қатар стационарлы және стационарлы емес токтардың әр түрімен поляризациялау арқылы зерттелді.

Титан электродын тұз, күкірт, фосфор қышқылдарында анодты поляризациялағанда «плюс» 3,0 В-қа дейін металдың еруі байқалмайды. Оның бетінде түзілген оксид пленкасы (Ti_2O_3) жартылай өткізгіштік қасиетке ие болғандықтан, электрохимиялық тізбектен токтың өтуі тоқтайды.

Стационарлы емес, ал оның ішінде айнымалы және импульсті токтармен, сонымен қатар титан электродының биполярлы қосылуын қамтамасыз етіп, поляризациялау кезінде, титан электродының жоғары жылдамдықпен еритіндігін біз алғаш рет анықтадық.

Екі титан электродын кеңістіктері бөлінбеген электролизерге салып, күкірт және тұз қышқылы ерітіндісінде, жиілігі 50Гц-ке тең өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде осы электродтардың интенсивті түрде еруі байқалады. Электролиз кезінде титанның үш валентті сульфаты $Ti_2(SO_4)_3$ және хлориді – $TiCl_3$ түзіледі. Ток бойынша шығым (ТШ) әрбір титан электродының анодтық жартылай периодына есептелді.

Айнымалы токпен поляризациялау кезінде титан электродтарының еруінің ток бойынша шығымы, ондағы (титан электродындағы) ток тығыздығына тәуелді екендігі анықталды (осы деректер 1-кестеде көрсетілген).

1-кесте. Титан электродының 3М тұз қышқылында еруінің ток бойынша шығымының ток тығыздығына тәуелділігі ($\tau = 0,5$ сағат, $t = 25^\circ C$).

i, A/m ²	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600
ТШ, %	0	16,8	30,6	42,9	43,0	42,9	41,5	38,4	35,1

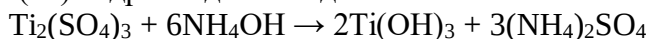
Осыған ұқсас тәжірибелер күкірт қышқылының сулы ерітінділерінде де жүргізілді. Бұл кезде де титан электродының айтарлықтай жоғары ток бойынша шығыммен еритіні анықталды және бұл көрсеткіштің электролит концентрациясына пропорционалды түрде артатыны көрсетілді. 2-кестеде титан электродының еруінің ток бойынша шығымына күкірт (А) және тұз (В) қышқылдарының концентрациялары мардымды әсерін тигізетіндігі туралы мәліметтер келтірілген.

2-кесте. Титан электродының еруіне күкірт қышқылының (А) және тұз қышқылының концентрацияларының әсері

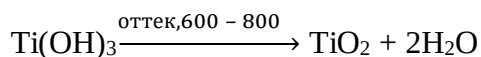
А	H ₂ SO ₄ , моль/л	0	1,0	3,0	4,0	6,0	7,0	9
	ТШ, %	0	25,1	74,9	91,5	125,3	149,6	180,4
В	HCl, моль/л	0	1,0	3,0	5,0	6,0	8,0	
	ТШ, %	0	18,4	42,9	62,5	72,4	100,0	-

Титанның күкірт қышқылы ерітіндісінде еруінің 100%-тен асуы, бұл кезде осы металдың химиялық жолмен еруі де орыналатындығын көрсетеді.

Күкірт және тұз қышқылы ерітінділерінде титан электродының айнымалы токпен поляризациялау кезінде күлгін түсті үш валентті титан иондарының тұздары түзілді, демек, бұл әдіспен титан (III) хлоридін және титан (III) сульфатын алуға болатындығы көрсетілді. Бұл тұздардың да қолданыс аясы өте кең екенін атап өткіміз келеді. Және айта кететін мәселе: осы сипатталған электрохимиялық әдістермен алынан қосылыстарды реактивтер ретінде қарастырса, олардың өзіндік құны нарықтағы бағалардан әлдеқайда төмен. Ал енді электролиз кезінде түзілген үш валентті титан тұзы ерітіндісіне аммоний гидроксидін қосса, титан (III) гидроксиді алынады.



Түзілген титан (III) гидроксидін белгілі әдіспен өндеген кезде одан титан диоксидін алуға болады, демек, муфель пешінде қажетті температураны ұстап тұрып, оттек қатысында, температура 600-800⁰-қа тең болғанда қыздырса, келесі реакция орын алады:



Алынған заттарды рентгенофазалық және химиялық анализ әдістерімен идентификациялады. Қорыта айтқанда, алғаш рет титанның металл түріндегі қалдықтарынан титан (III) хлориді мен сульфатын, гидроксидін және титан диоксидін алудың жаңа әдістері ұсынылып отыр.

СУТЕКТІҢ СУЛЫ ЕРІТІНІДІЛЕРДЕН АЛЮМИНИЙ ҚАТЫСЫНДА БӨЛІНУІНЕ
МЕТАЛЛ КАТИОНДАРЫ МЕН АНИОНДАРДЫҢ ӘСЕРІА.К. Башова¹, С. Молайған¹, А. Башов²¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби²Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского

Сутек - синтетикалық отын. Оны көмірден, мұнайдан, табиғи газдан немесе суды ыдырату жолымен алуға болады. Қазірде әлемде жылына 20 млн тоннаға жуық сутек өндіріледі және тұтынылады. Оның жартысы аммиак пен тыңайтқыш өндірісіне, ал қалғаны - газ тәрізді отынды күкірттен тазалауға, металлургияда, көмір мен басқа отындарды гидрогенизациялау үшін қолданылады. Қазіргі заманның экономикасында, сутек - энергетикалық шикізаттан гөрі химиялық шикізат болып отыр.

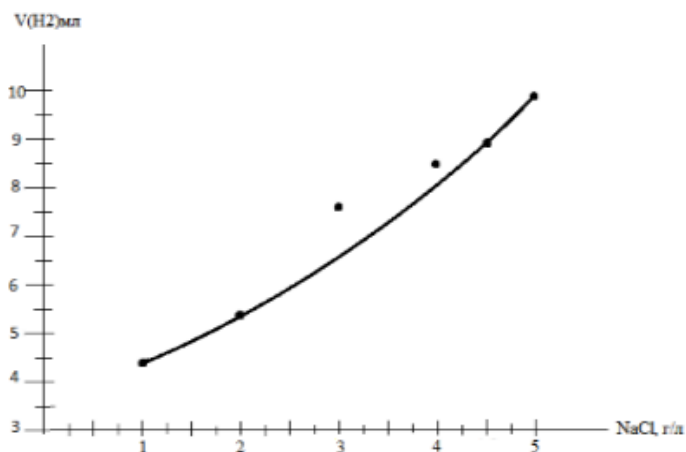
Қазір сутектің басым бөлігін (80%-ға жуық) мұнайдан өндіреді. Бірақ бұл энергетикада үнемсіз процесс, себебі мұндай сутектен алынатын энергия бензинді жаққанда алынатын энергиядан 3,5 есе қымбатқа түседі. Оның үстіне мұндай сутектің өзіндік құны, мұнай бағасының жоғарылауына байланысты өсуде.

Сутек алу әдістерін дамыту, жетілдіру әлде болса да өзінің өзектілігін жоймай келе жатқан проблемалардың бірі. Осыған орай сутек алуға бағытталған әдебиет көздері де аз емес. Десе де, сутекті судан алу – бірден-бір тиімді әдіс болып, болашақта кеңінен қолданыс табатыны сөзсіз. Біздің қарастыратын әдісіміз сутекті алюминий мен суды әректестіріп алуға бағытталды. Атап өтетін мәселе: әдеттегі жағдайда: бөлме температурасында және атмосфералық қысымда алюминий сумен әрекеттеспейді, себебі бұл металдың беті өте берік оксидтік қабатпен қапталған. Осы мәселені ескере отырып, біз алюминий салынып, су құйылған ыдысқа концентрациясын өзгерте отырып, натрий гидроксиді ерітіндісін қостық. Осындай жағдайда бөлінетін сутектің көлеміне әртүрлі катиондар мен аниондардың әсерін зерттедік. Белгілі бір қабылданған жағдайда (алюминий электродының беттік ауданы $S=0,0016\text{ м}^2$), уақыт 5 минутке тең болғанда бөлінетін сутектің көлемін әртүрлі катиондардың қатысында өлшедік. Катиондар ерітіндіге натрий, калий, магний, барий, кальций хлоридтері түрінде енгізілді. Бұл қосылыстардың концентрациялары 0,1-0,8 г/л аралығында өзгертілді. Тәжірибе жасағанда, натрий гидроксидінің концентрациясы 1 г/л құрады. Осындай тәжірибелердің нәтижесінде сутек бөліну көлемінің артуы қосылатын тұздың концентрациясының артуымен өсіп отыратыны анықталды. Сонымен қатар натрий хлориді мен калий хлоридінің әсерін салыстырғанда, екеуі бір-бірінен аса алшақ емес екені, ал магний хлориді мүлде әсер етпейтіні және кальций хлориді өте аз әсер ететіні байқалды. Барий хлоридін қосқан кезде, сутек бөліну көлемі, басқаларына қарағанда, әжептәуір артатыны көрінді. 1-кестеде осы тәуелділіктер көрсетілген.

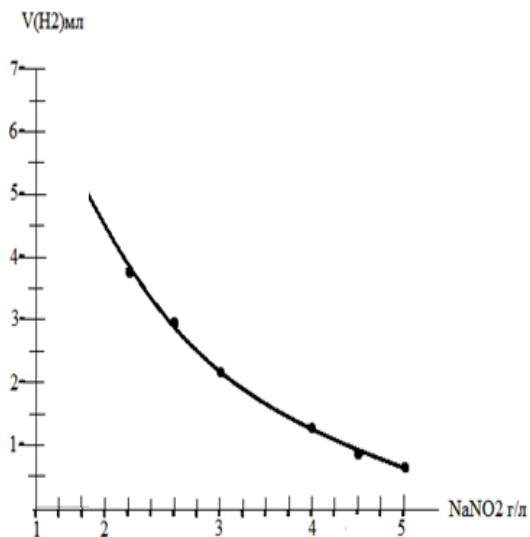
1 кесте – Алюминийдің сулы сілтілі ерітінділермен әрекеттесуі кезінде бөлінетін сутек көлеміне әртүрлі металл катиондарының әсері ($\tau = 5$ мин., $S=0,0016\text{ м}^2$, $[\text{NaOH}] = 1$ г/л

Конц. MeCl_x г/л	Бөлінген сутек көлемі, мл				
	NaCl	KCl	MgCl_2	BaCl_2	CaCl_2
0,1	0,2	0,1	-	0,2	0,5
0,2	1,8	0,3	-	2,6	0,3
0,3	2,5	1,4	-	3,2	0,4
0,4	2,7	1,7	-	3,8	0,4
0,5	2,9	2,1	-	4,3	0,5
0,6	-	2,4	0,1	4,6	0,5
0,7	3,3	2,8	0,1	-	-
0,8	3,5	3,4	0,1	-	-

Бірқатар тәжірибелерді катион табиғатын өзгертпей, аниондарды өзгерте отырып, жасадық. Нақты айтқанда, бірдей жағдайда алюминий мен сулы сілтілі ерітінділердің әрекеттесуін натрий хлориді, натрий нитриті, натрий нитраты, натрий сульфаты қатысында зерттедік. Әрекеттесу барысында бөлінетін сутектің көлемін өлшедік. Тек натрий хлоридінің концентрациясы аниондар әсерін зерттегендегі концентрациядан өзгеше болды (сәл жоғарырақ). Бірақ, өлшеулер көрсеткендей, бөлінетін сутектің де көлемі бұрынғы көлемдерден әлдеқайда жоғары болып байқалды. Демек, бастапқы заңдалық сақталып отыр деп айтуға болады. Осындай тәжірибелердің нәтижесінде түрлі аниондардың әсері де әрқилы болды. Мысалы, 1 суреттен көрініп тұрғандай, натрий хлоридінің қосылуы бөлінетін сутектің көлемін де айтарлықтай арттырады және натрий хлоридінің концентрациясының артуымен сутек көлемінің де артуы орын алады.



1-сурет. Алюминий мен сулы сілтілі ерітінділердің әрекеттесуінде бөлінетін сутек көлеміне натрий хлориді концентрациясының әсері.



2-сурет. Алюминий мен сулы сілтілі ерітінділердің әрекеттесуінде бөлінетін сутек көлеміне натрий хлориді концентрациясының әсері.

2-суреттен көрініп тұрғандай, сілтілі сулы ерітіндіге натрий нитритін қосқан кезде бөлінетін сутектің көлемі қосылған тұздың концентрациясы артқан сайын төмендейді. Алюминийдің еру жылдамдығының төмендеуі бұл жерде, әрине, анионның табиғатына тәуелді болып тұр. Мүмкін бұл нитрит ионының құрамында оттек болуына байланысты болар деген болжам айтуға болады. Дәл осындай тәжірибелер негізінде зерттеліп отырған реакцияның жүруіне, басқаша айтқанда, сутек бөлінуіне, натрий нитраты да кері әсерін тигізгенін атап өтуге болады.

ҚҰРАМЫНДА Mn - БАР МИКРОТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ВЕРМИКУЛИТ НЕГІЗІНДЕ АЛУ

Б.Д. Балгышева, А.Н. Жамангараева, С. Ағзамова,
Н.Т. Жарылкасын, Д.Ғ. Балтабаева

*Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
Қазақ ұлттық аграрлық университеті*

Жаңа микротиңайтқыштарды синтездеу, олардың қасиеттерін зерттеу және оларды ауыл шаруашылығына қажетті ету – заманауи химияның негізгі мақсаты.

Вермикулит минералын механикалық активтендірумен қатар, қышқылдармен химиялық активтеу жөніндегі ғылыми зерттеу жұмыстары жүргізілуде. Бірақ олардың қосымша реагенттер қатысында механохимиялық активтендіру кезінде болатын құрылымдық және құрамдық өзгерістері мен физика-химиялық заңдылықтары туралы деректер аз. Сондықтан бұл қажеттіліктерді қамтамасыз ету үшін зерттеу тақырыбы өзекті.

Термиялық өңдеу және механохимиялық және термиялық түрлендіру арқылы вермикулит негізінде тыңайтқыштық қасиеті бар өнімдер алудың қолайлы жағдайлары зерттелді. Бастапқы шикізат ретінде Оңтүстік Қазақстан, Түлкібас ауданында ораналасқан Құлантау кен орнының вермикулиті қолданылды. Вермикулит пен 40% ортофосфор қышқылын 1:1 массалық қатынаста алынды. Тыңайтқыштық қасиетін зерттеу үшін $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ тұзының 60, 500, 1000 мкг/мл концентрациялары қолданылды. Барлық заттар «а.ұ.т.» маркасынан алынды.

Вермикулитті модификациялаудың термиялық және МХА әдістері қарастырылды. Модификация белгілі әдістеме [1] бойынша жүргізілді.

Термиялық өңдеу әдістемесі. Вермикулитке 40% ортофосфор қышқылын дозатормен бұрку арқылы 1:1 қатынаста қосып, химиялық активтелді. Химиялық активтелген вермикулит қоспасын Nabertherm P310 (Германия) маркалы муфель пешінде күйдірілді.

Күйдіру үдерісінің оңтайлы жағдайлары дифференциалды-термиялық анализ негізінде алынды : $T=700^{\circ}C$; $\tau=45$ мин.

Түрлендірілген вермикулиттің сипаттамалары мен құрылымдық өзгерістерін анықтау үшін бірнеше талдау түрлері қолданылды. Атап айтсақ, дифференциалды термиялық анализ, рентгенфазалық анализ, инфрақызыл спектроскопиялық әдіс, рентгенофлуоресцентті анализ (элементтік талдау) және электронды микроскопиялық талдау әдістері қолданылды.

Вермикулит – H_3PO_4 (40%) жүйесінің 1:1 массалық қатынасынан тұратын қоспаға $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ тұзының 60, 500, 1000 мкг/мл концентрациясындағы мөлшерін әдебиетте белгілі әдіспен сіңіріп, термогравиметриялық талдау нәтижесінде анықталағандай $700^{\circ}C$ температурада термиялық өңдеу жүргізілді. Тәжірибе нәтижелері 1–кестеде көрсетілген.

P_2O_5 мөлшерінің Mn^{2+} ионының концентрациясына тәуелділігінен термиялық әдіс бойынша айырмашылық айтарлықтай байқалмайды. Бірақ, 500 мкг/мл концентрацияда жоғарырақ мәні, яғни 2,9394% (1-кесте). Ал, механохимиялық және термиялық әдіс бойынша 1000 мкг/мл кезінде жоғары P_2O_5 жалпы мөлшерін көрсететіні анықталды.

Алынған нәтижелерге сүйене отырып термиялық әдіс бойынша Mn^{2+} катионының концентрациясы 500 мкг/мл кезінде ыдырау коэффициенті 79% көрсеткенін. Ал, механохимиялық және термиялық әдіс бойынша концентрациясы 1000 мкг/мл кезінде 93% көрсететіні анықталды. Бұл үлгілерге физика-химиялық талдау жасалынды.

1-кесте. Вермикулит – H_3PO_4 (40%) жүйесінің 1:1 массалық қатынасын $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ тұзының әртүрлі концентрациясындағы түрлендіргеннен кейін алынған өнімнің сипаттамалары

Mn ²⁺ ионының концентрациясы, мкг/мл		P ₂ O ₅ жалпы, %	P ₂ O ₅ цитрат ерітіндісінде, %	K _{ыдырау} , %
Термиялық өңдеу	60	2.7151	2.6890	57.6068
	500	2.9394	2.7485	79,4035
	1000	2.8275	2.5974	36.3288
Механохимиялық және термиялық активтеу	60	3.9294	2.2636	82.3803
	500	3.6800	1.3369	91.8621
	1000	4.2245	3.3544	93.5054

Алынған микротыңайтқыштарды рентгенфазалық талдау және ИҚ-спектроскопиямен зерттеу барысында вермикулит жойылып, МХ белсендіру арқылы жаңа аморфты фаза түзілгені, фосфор (Р) мөлшері 20.44 % және марганец (Mn) мөлшері 1.19% тең екені сканирлеуші электронды микроскоп және рентгенфлуоресцентті анализ арқылы анықталды.

Әдебиеттер

- 1.Балғышева Б.Д., Қуанышева Г.С., Далабаева Н.С. Фосфаттардың химиялық технологиясының практикумы: оқу әдістемелік құрал / Алматы: Қазақ Ұлттық университеті, 2014. – 120 б.
- 2.Танабаева С., Ботамбай А., Қуанышева Г.С., Балғышева Б.Д. Эффективные сорбенты из Казахских вермикулитов // VII Международ. научно-практическая конф. «Современные концепции научных исследований» часть 2, Москва 2014 г, Евразийский союз ученых. - С.97-98

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КЕСТЕРИТА В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

А.М. Бахадур¹, Б.М. Уралбеков¹, К.А. Кох²¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан,
askar.bakhadur@gmail.com²Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, Россия

Эффективное преобразование солнечной энергии при помощи фотоэлектропреобразователей (ФЭП) приведёт к решению ряда энергетических проблем. В настоящее время, перспективными в исследовании являются тонкопленочные ФЭП на основе CIGS(Se), благодаря своей высокой эффективности преобразования, вплоть до 22,6% [1]. Однако, наличие в составе редких и токсичных элементов препятствует удешевлению и крупномасштабному производству солнечных батарей на его основе. Поиск материалов со схожей структурой привел к обнаружению соединений четверных халькогенидов состава $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ (CZTS(Se)) со структурой минерала кестерита. Предложенные соединения содержат нетоксичные и широко распространенные в природе элементы, при этом обладают оптимальными значениями ширины запрещенной зоны $E_g \approx 1.5$ эВ и показателя поглощения $>10^4 \text{ см}^{-1}$.

Ранее сообщалось, что наиболее высокие показатели эффективности конверсии показывают нестехиометрические, обедненные медью и обогащенные цинком [2,3] составы. Попытки синтеза кристаллов с заданной стехиометрией указали на трудоемкость процесса, что обусловлено инконгруэнтным характером плавления и широкой областью гомогенности [4]. При синтезе CZTS(Se) начинается процесс улетучивания компонентов с Zn и Sn и нарушается заданная стехиометрия. К тому же при недостатке некоторых элементов в составе образуются побочные продукты в виде двойных и тройных халькогенидов, что сильно сказывается на эффективности солнечных батарей.

В данной работе показана возможность получения однофазного продукта CZTSe путем перекристаллизации в расплавах солей галогенидов. Методика синтеза сводилась к следующему: все процессы проводились в кварцевых ампулах, запаянных под вакуумом, что позволяет исключить процесс улетучивания элементов. В качестве флюса был взят эвтектический состав солей KI-KCl. Далее были проведены изотермические перекристаллизации перетертых в порошок CZTSe в смеси KI-KCl при температурах 650°, 750°, 835° С в течении 9,5 ч., 14 ч и 13,5 ч., соответственно. В целях увеличения эффективности процесса перекристаллизации было проведено механоактивирование порошка CZTSe в планетарной мельнице (Активатор 2SL, Россия).

Фазовый состав полученных кристаллов исследовался методом комбинационного рассеяния (КР) света. Сплавлением элементарных веществ в стехиометрическом соотношении, прямым синтезом и в расплаве KI-KCl были получены кристаллы CZTSe с неоднородной фазой в обоих случаях. Кроме того, в составе кристаллов, полученных после перекристаллизации механоактивированного порошка, содержались побочные продукты. В то время как по наличию трех пиков при 194, 172 и 233 см^{-1} на спектре КР (см. рис. 1) можно сделать вывод, что после изотермической перекристаллизации порошков CZTSe в расплаве KI-KCl получается монофазный целевой продукт.

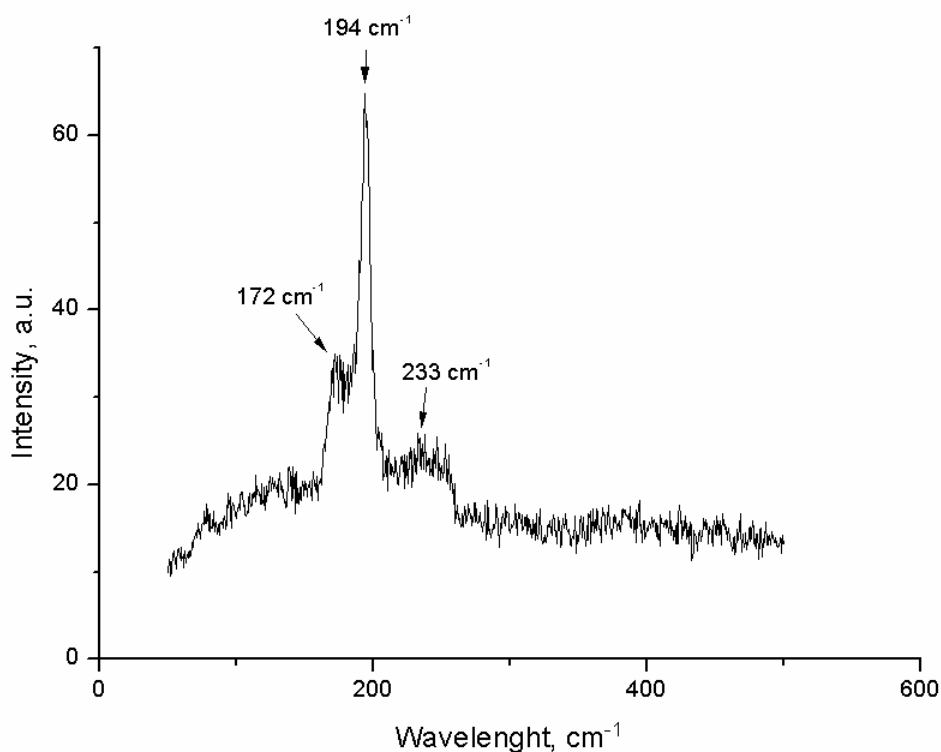


Рисунок 1 - Спектр КР кристаллов CZTSe, перекристаллизованных в KI-KCl.

Литература

1. Green M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 52) //Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2018. – Т. 26. – №. 7. – С. 427-436.
2. Katagiri H. et al. The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells //MRS Online Proceedings Library Archive. – 2009. – Т. 1165.
3. Platzer-Björkman C. et al. Influence of precursor sulfur content on film formation and compositional changes in Cu₂ZnSnS₄ films and solar cells //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2012. – Т. 98. – С. 110-117.
4. Chen S. et al. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄ //Physical Review B. – 2010. – Т. 81. – №. 24. – С. 245204.

ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ХИМИЧЕСКИЕ МЕЛИОРАНТЫ

Л.К. Бейсембаева, С. Хамитова, А. Маратова

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Республика Казахстан*

Одним из путей решения экологической проблемы деградация почв, обусловленным как природными, так и антропогенными факторами, является использование нетрадиционных почвенных мелиорантов, созданных на основе отходов различных производств. Поэтому актуальной становится проблема поиска новых технических решений получения удобрений и химических мелиорантов на основе некондиционных руд, а также отходов фосфорного производства.

Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является создание новых ресурсосберегающих технологий получения кальций содержащих мелиорантов с удобрительными свойствами из техногенного сырья РК. Разработка таких технологий затрагивает интересы, как современной химической промышленности, так и охраны окружающей среды.

Геоклиматические особенности центрально-азиатского региона таковы, что в Казахстане почти 1/3 всех пахотных почв относится к кислым типам или солонцам. Для восстановления и «лечения» кислых и солонцовых почв необходимо постоянное пополнение запасов кальция в пахотном слое почв. Кроме того, кальцием регулируется щелочно - кислотное равновесие в почвенном растворе и в самих растениях, улучшаются проницаемость плазмы и другие физиологические и химико - биологические процессы.

Основной задачей при разработке комплексной переработки промышленных отходов и некондиционных руд в полноценный химический мелиорант является научно-обоснованный поиск новых экологически безопасных и экономически оправданных эллюентов, которые могли регенерировать фосфогипс и полигалит в эффективный мелиорант.

Основная идея технического осуществления предлагаемого способа получения мелиоранта заключается в том, что фосфогипс и полигалит при оптимальных условиях обрабатываются промышленными фосфорсодержащими сточными водами. При осуществлении этой технологии, твердые отходы должны проявлять сорбционные свойства.

При протекании селективной сорбции тех или иных компонентов из сточной воды твердый компонент регенерируется в полноценный вторичный продукт. Это может быть технической солью или удобрением, в зависимости от того, каков состав эллюента. Кроме того, состав, получаемых продуктов можно варьировать, используя различные микродобавки или же изменяя состав первоначально используемого сорбента.

Были проведены серии опытов с целью выявления сорбционных параметров исследуемых сорбентов, состоящих из смеси фосфогипса (ФГ), и полигалита (ПГ) в зависимости от массы сорбента, pH раствора, концентрации P_2O_5 в исходном растворе и соотношения твердой и жидкой фаз (Т:Ж). Укажем, что оптимальная кислотность раствора создавалась путем введения в анализируемый раствор едкого натра.

Отметим, что во всех опытах наблюдается очистка промышленных фосфорсодержащих растворов от фосфат-ионов. Наиболее значительная очистка протекает из растворов с низким содержанием P_2O_5 , остаточное содержание P_2O_5 составляет 170-173 мг/дм³. Степень очистки 93,0-94,5%. Из промышленных концентрированных растворов с высоким содержанием P_2O_5 , к примеру 40880 мг/дм³ P_2O_5 , степень очистки также достаточно высокое и составляет 94,7-97,6%, остаточное содержание P_2O_5 – 1200-1390 мг/дм³. Изменение концентрации фосфора в сточной воде на содержание в продукте СаО, К₂О существенного влияния не оказывает.

Проведено физико - химическое изучение составов твердых фаз, полученных в системах фосфогипс: полигалит. В ИК-спектрах твердых фаз, полученных при обработке сорбента ФГ: ПГ фосфорсодержащими растворами по сравнению с ИК-спектрами чистого полигалита наблюдается явное уменьшение интенсивности полос, характерных для сульфат-ионов и вместе с тем, наблюдается появление интенсивных полос в области 1150, 1080, 1000 и 540 см⁻¹, что является

достаточном подтверждением наличия в твёрдой фазе CaHPO_4 . Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов показал, что твердые фазы имеют кристаллическую структуру и преимущественно состоят из безводного кислого CaHPO_4 , хотя наличие в образцах других фосфатов ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и гипса нельзя исключить.

Таким образом, выявлены оптимальные условия извлечения фосфат -ионов из фосфорсодержащей сточной воды в фазу сорбента в зависимости от различных параметров: концентрации P_2O_5 в сточной воде, времени контакта фаз, соотношения Т: Ж, состава сорбента (фосфогипс: полигалит). Показано, что оптимальными параметрами ведения процесса сорбции являются: время перемешивания – 30-40 мин, соотношение фаз Т: Ж=1:300, состав сорбента ФГ: ПГ=1:1, pH = 6-11.

Установлен оптимизированный состав мелиоранта: кальций (28,0-35,5%), магний (7,5-12,5%), калий (5,6 – 8,9%), фосфор (18,8-28,5%). Показано, что по предлагаемой технологии одновременно с получением мелиоранта протекает очистка промышленных сточных вод от фосфат со степенью очистки 80,0-97,6%.

Учитывая достаточно большое количество кальция, магния, калия в синтезированном продукте его вполне можно рекомендовать для лечения и восстановления (в качестве кальцийсодержащего химического мелиоранта) кислых и солончаковых почв.

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ БОРА БИНАРНОЙ СМЕСЬЮ ЭКСТРАГЕНТОВ

Л.К. Бейсембаева, А. Байносерова, А.А. Керимбеков, С.А. Сыдыкбаева

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Республика Казахстан*

Казахстан располагает достаточно большими запасами природных борсодержащих руд и, как известно, входит в первую десятку стран мира по запасам борного сырья. Борную кислоту и буру в Казахстане до недавнего времени получали на основе Индерских боратов, содержащих от 15.0 до 25.5% B_2O_3 . Для переработки таких руд используется кислотное разложение и степень извлечения бора составляет около 65-70%., при этом часть борной кислоты теряется с маточными растворами (до 10.0-15.0%).

Утилизация маточных растворов в бормагниевые удобрения является нерентабельной. В результате не рационального использования технологии переработки природного сырья на борсодержащие продукты, возле борперерабатывающих заводов накоплены огромные количества отходов. К таким, практически не утилизируемым отходам относятся маточные растворы Алгинского химкомбината, которые накоплены на открытой площадке и образуют, так называемое " мертвое озеро". Содержание бора в нем намного превышает ПДК по бору и представляет собой экологическую опасность для окружающей среды.

Наиболее перспективным способом производства борной кислоты может быть экстракционный метод извлечения борной кислоты из различных твердых видов борсодержащего сырья с использованием органических растворителей, а также из природных и промышленных рассолов, а также из сточных вод.

В настоящей работе ставилась цель показать возможность извлечения бора из сложных по химическому составу твердых борсодержащих продуктов, основываясь на использовании данных по растворимости в системах H_3BO_3 - экстрагент – разбавитель и H_3BO_3 – вода - экстрагент (S_1) – экстрагент (S_2). Причем, в отличие от ранее известных работ, привлечь в качестве экстрагентов для извлечения H_3BO_3 , легкоплавкие органические реагенты (ЛПЭ) в различных разбавителях.

В качестве исходного сырья использовали предварительно измельченную руду Индеровского месторождения. Разложение руды проводилось в колбе с обратным холодильником при температуре 95-100°C. Навеска (5-5,5 г) перемешивалась с рассчитанным количеством серной кислоты. Подсушенный клинкер выщелачивали горячей водой при 95-98°C и анализировали на содержание основных компонентов.

Предварительно была изучена зависимость степени разложения руды от нормы и концентрации серной кислоты, температуры и времени перемешивания. Установлены оптимальные условия получения клинкера: норма кислоты – 110% от стехиометрического количества, концентрация – 50%, температура 25-50°C, время перемешивания – один час, соотношение Т:Ж = 1:0,8-1,5. Затем навеску высушенного и растертого клинкера помещали в делительную воронку, туда же добавляли определенный объем растворителя. Содержимое тщательно перемешивали при комнатной температуре.

Предварительно было показано, что время установления равновесия в изучаемых системах жидкость – борсодержащая твердая фаза (клинкер) не превышает 10-20 минут. После установления равновесия жидкую фазу отделяли на центрифуге и анализировали на содержание основных компонентов. В качестве экстрагента использована смесь этилацетата в парафине.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что изменение соотношения фаз Т:Ж оказывает существенное влияние на степень извлечения борной кислоты. Так, при соотношении твердая фаза : жидкая фаза (экстрагент) равном 1 : 1, в фазу экстрагента за однократную экстракцию извлекается около 50 масс.д.,% всей борной кислоты. С увеличением Т:Ж до 1:6 степень извлечения возрастает до 89 масс.д.,%. Кроме того в фазу экстрагента наряду с борной кислотой переходят примеси в виде серной кислоты и сульфата магния, поэтому коэффициент разделения во всех изученных системах рассчитан именно для этих примесей. В следующей серии опытов для извлечения борной кислоты из клинкера была использована метилизобутилкетон (МИБК). В качестве ЛПЭ использован парафин, при массовом соотношении Т:Ж (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6)

степень извлечения борной кислоты из клинкера МИБК равна 84,42; 88,1; 91,5; 95,6; 98,7; 92,6 масс.д.,% соответственно, т.е. экстрагируемость борной кислоты с увеличением массы МИБК возрастает.

Впервые исследовано извлечение борной кислоты расплавом этилацетата, метилизобутилкетона, из борсодержащей твердой фазы. Установлены оптимальные параметры экстракционного концентрирования бора при различных соотношениях Т-Ж.

Таким образом, результаты экстракции борной кислоты смесью экстрагентов, один из которых является расплавом, в целом показали обнадеживающие результаты. За двух-, трехкратную обработку исходной смеси можно почти количественно извлечь борную кислоту, содержащуюся в растворе.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МОЛИБДЕНА НА СОСТОЯНИЕ ОКСИДНО-ЦИРКОНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬНОЙ ОСНОВЕ

А. Болд^{1,2}, Л.А. Фогель¹, В.Н. Стацюк¹, Л.Р. Сасыкова²¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, Кунаева 142, 050010²Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Факультет химии и химической технологии, пр. Аль-Фараби, 71, 050040

Коррозия металлов наносит большой ущерб экономике, поэтому поиск эффективных методов и средств борьбы с ней является актуальной задачей, имеющей как практический, так и научный интерес. Одним из наиболее распространенных способов защиты металлических конструкций от коррозии является нанесение антикоррозионных защитных покрытий. В последние годы в качестве альтернативы адгезионным фосфатным слоям в мировой практике окрашивания металлических поверхностей все большее применение находят наноструктурированные керамические оксидно-циркониевые покрытия. Преимуществами новых технологий является их меньшая энергоемкость и более высокая экологичность [1-2]. Известно, что растворы для осаждения оксидноциркониевых покрытий должны содержать ионы тяжелых металлов, которые, осаждаясь контактно на поверхности стальной основы, инициируют осаждение конверсионных Zr-содержащих слоев. С учетом этого в качестве объекта исследования были выбраны растворы, содержащие помимо гексафторциркониевой кислоты (H_2ZrF_6), ионы Mo(VI) и их влияние на формирование искомых покрытий.

Вольтамперометрические исследования проводили на потенциостате Gamry Reference 3000 (США), в герметичной трехэлектродной ячейке при 25°C. Рабочим электродом служил железный электрод Ст-3 с видимой поверхностью 0,03 см². Вспомогательным электродом был платиновый электрод. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Электролитом служил раствор 0,3М Na_2SO_4 . Циклические вольтамперные кривые снимали в область потенциалов от -0,3 до -1,2 В. Для ускоренной оценки защитной способности покрытий использовали экспресс-метод капли с применением реактива Акимова – раствора, содержащего $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 82 г/л; NaCl 33 г/л; 13 мл/л 0,1н HCl [3].

В настоящем исследовании рассмотрено электрохимическое поведение железного электрода в растворе 0,3 М Na_2SO_4 при разной концентрации ионов Zr(IV) (рис.1).

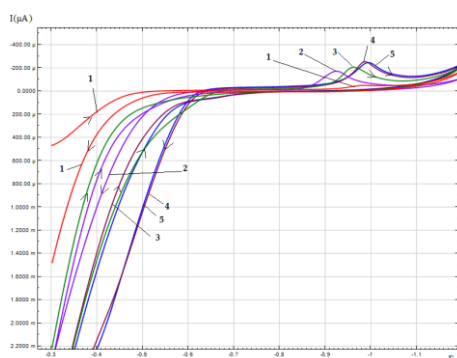


Рисунок 1 - Циклические вольтамперные кривые на железном электроде в 0,3М Na_2SO_4 от концентрации Zr(IV) : $C_{\text{Zr(IV)}}$ г/ л: 1-0; 2 -0,02; 3-0,06; 4 -0,1; 5- 0,2

С увеличением концентрации Zr(IV) от 0,06 г/л до 1 г/л (рисунок 2, кривые 3-7) происходит увеличение тока катодного максимума тока (А), обусловленного электро восстановлением гидроксидных соединений железа и смещение потенциала ионизации в отрицательную область а.

По величине тока ионизации, определенного на основании циклических вольтамперных кривых при определенном потенциале, можно судить о коррозионной стойкости железного электрода в зависимости от состава электролита. На рис. 2 показано изменение тока ионизации

железного электрода при потенциале $-0,3$ В от концентрации циркония (IV) и разных добавок ионов Mo(VI) при постоянной концентрации циркония $0,4$ г/л.

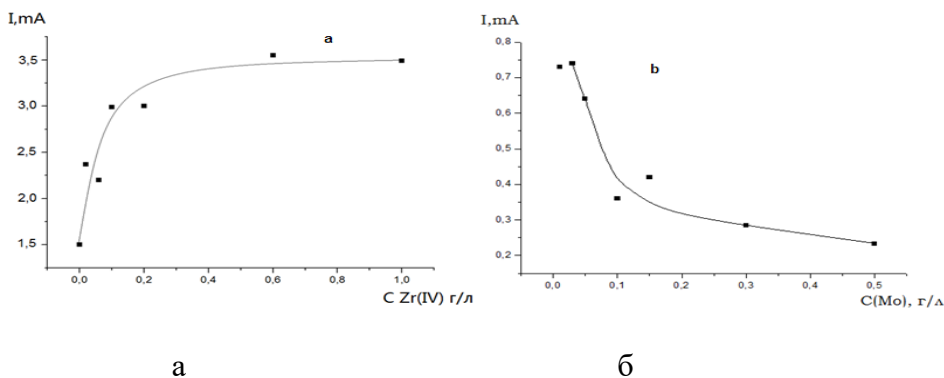


Рисунок 2 - Изменение тока ионизации железного электрода с разной концентрацией ионов Zr (IV) (а) и $0,4$ г/л Zr (IV) + Mo (VI) (б) при потенциале $-0,3$ В

Согласно рис.2а увеличение концентрации циркония (IV) до $0,4$ г/л приводит к росту тока ионизации железного электрода, что связано с уменьшением его коррозионной стойкости. Добавка ионов Mo (VI) (рис.2 б) к исследуемому раствору способствует резкому снижению тока ионизации. Следовательно, оптимальная концентрация молибдена, при которой формируемые покрытия проявляют наибольшую коррозионную стойкость, составляет $0,3$ г/л.

В работе также исследована коррозионная стойкость оксидно-циркониевых покрытий методом Акимова от продолжительности процесса осаждения из растворов гексафторциркониевой кислоты в присутствии ионов Mo (VI).

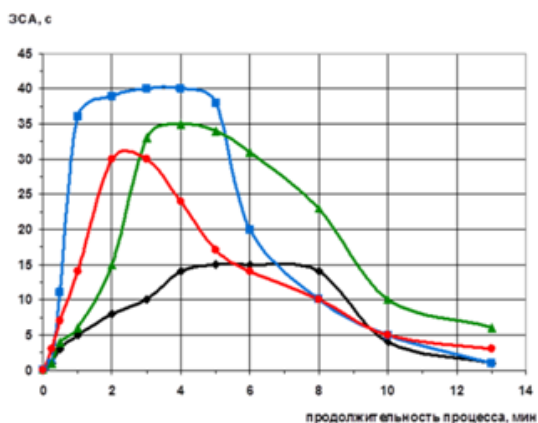


Рис. 3 – Зависимость защитной способности покрытий от продолжительности процесса при различных концентрациях ионов Mo(VI) г/л: 1 -0; 2- $0,1$; 3 – $0,3$; 4 – $0,5$

Данные, полученные в работе (рис.3) показывают, что максимальная коррозионная стойкость оксидно-циркониевых покрытий наблюдается при концентрации ионов молибдена $0,3$ г/л, что хорошо согласуется с результатами электрохимических исследований. Оптимальное время формирования покрытия составляет 6 минут.

Таким образом, установлено, что введение в раствор осаждения оксидно-циркониевого покрытия ионов Mo(VI) не только ускоряет формирование покрытия, но и приводит к значительному увеличению его защитной способности.

Литература

1. Gusmano, G., Montesperelli G., Rapone M., Padeletti G. et al., Zirconia primers for corrosion resistant coatings // Surface & Coatings Technology. 2007. V. 201. № 12. P. 5822-5828.
2. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Мешалкин В.П. и др. Защитные адгезионные оксидно-циркониевые покрытия // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 3. С. 31-35.
3. 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.

ФОСФАТ ИОНДАРЫМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ГУМИН ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН АНЫҚТАУ

Ө.Ж. Жүсіпбеков¹, Г. Токтар¹, Г.О. Нұрғалиева¹, А.Ө. Жумадуллаева¹, Л.М. Уйрекбаева¹

¹Ә. Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты, Қазақстан, Алматы

²С.Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті

toktar.gulmira@mail.ru

Қазіргі уақытта дүние жүзі ғалымдарын толғандыратын мәселелердің бірі – ауыр металдардың тірі ағзаларға әсерін азайту болып табылады. Ауыр металдардың қоршаған ортаға ауқымды мөлшерде таралуы тек табиғи жағдайда ғана емес, сонымен қатар жасанды жолмен де жоғарғы қарқынмен жүзеге асып жатыр. Ауыр металдар ең көп таралған және аса қауіпті ластауыш болып табылады, сонымен қатар олардың қоршаған ортаға таралуы белгіленген санитарлық мөлшерден асып кетсе, тірі ағзаларға ауыр металл иондары кері әсер етеді [1, 2]. Сондықтан, ауыр металл иондарынан қоршаған ортаны тазарту жолдарын зерттеу өзекті мәселелердің бірі.

Сорбциялық үрдістер әртүрлі технологияларда кеңінен қолданыс табуда, соның ішінде суды сорбциялық үрдістер арқылы ауыр металл иондарынан тазарту тиімді әдістердің бірі болып табылады. Сорбциялық үрдістерді қолдану ағын суларды әртүрлі улы заттардан тереңінен тазалауға, бағалы металдарды технологиялық ерітінділерден бөліп алуға және де көптеген басқа да міндеттерді шешуге мүмкіндік береді. Ауыр металл иондарынан суды тазарту үшін сорбциялық қабілеті жоғары сорбенттерді таңдай білу өте маңызды болып келеді. Бұл мәселенің шешімдерінің бірі – экологиялық таза және арзан өнімдер болып табылатын гумин қышқылы секілді табиғи сорбенттерді қолдану. Ол белсендірілген көмір, ионалмастырғыш шайырлар, табиғи қосылыстар сияқты сорбциялық материалдардың түрлеріне қарамастан тиімділігі жоғары, бағасы арзан және қол жетімді [3, 4].

Ұсынылып отырған жұмыста фосфат-гуминді сорбенттің түзілуіне температураның әсері (25-80°C) қарастырылды. Тәжірибелік [5] жұмыста тұз концентрациясы мен уақыттың әсерін зерттеуде алынған оңтайлы жағдайды ($C_{MgHPO_4 \cdot 3H_2O} = 1 \text{ г/л}$, $\tau = 60 \text{ мин}$) қолдана отырып жүргізілді. Әр түрлі температурада түзілген өнім құрамындағы қышқылдық топтармен оның статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) анықталды. Талдау нәтижелері төмендегі кестеде көрсетілген.

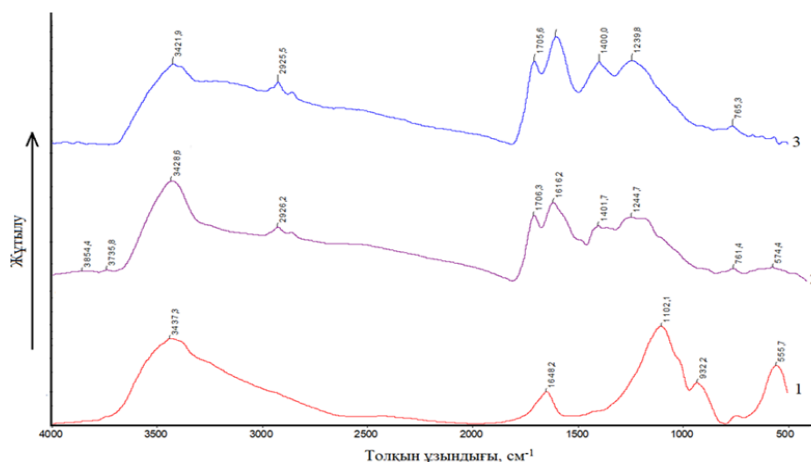
Кесте – Фосфат-гуминді сорбенттің сорбциялық қасиеттеріне температураның әсері

Температура, °С	25	40	60	80
Карбоксилді тобы, мг-экв/г	1,04	0,96	0,96	0,99
Фенол тобы, мг-экв/г	0,96	1,03	1,04	1,0
САС, мг-экв/г	11,68	11,72	11,72	11,73

Кестеден көріп тұрғанымыздай, температура әсерінен түзілген сорбент құрамындағы қышқылдық топтар, яғни карбоксилді және фенолды топтар мен статикалық алмасу сыйымдылығы да тұрақты мәнге жуық екендігі анықталды. Бұл магний гидрофосфатымен гумин қышқылының әрекеттесу үрдісіне температура айтарлықтай әсер етпейтіндігін көрсетеді.

Алынған нәтижелерден фосфат-гуминді сорбенттің түзілуінің оңтайлы жағдайлары: магний гидрофосфат тұзының концентрациясы 1 г/л , үрдіс ұзақтылығы 60 мин, температура 25 °С екендігі анықталды.

ИҚ-спектроскопия әдісі – адсорбциялау және қышқылдық өңдеу кезінде сорбенттердің адсорбцияланған молекулалардағы химиялық байланыстардың және беттік топтарының қасиеттерінің өзгеретіндігі туралы тікелей мәліметтер алуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты магний гидрофосфатымен гумин қышқылының әрекеттесуі негізінде түзілген өнімнің ИҚ-спектрлеріне салыстырмалы талдау нәтижелері суретте көрсетілді.



1-магний гидрофосфаты, 2-оңтайлы жағдайда түзілген өнім, 3-гумин қышқылы

Сурет – үлгілердің ИҚ-спектрлері

Гуминді сорбенттің ИҚ-спектрінде 3364 см^{-1} аумағында жұтылу жолағы байқалады, бұл -ОН және $-\text{NH}-\text{NH}_2$ – топтарының бар екендігін білдіреді (3). $\text{C}=\text{C}$ ароматикалық сақина байланыстарының тербелістерімен байланысты 1431 және 1632 см^{-1} аумағындағы жұтылу карбоксилді топтармен қатар жүреді [6, 7]. 1871 және 2372 см^{-1} аумағындағы жұтылу карбоксилді топтардың $\text{C}=\text{O}$ байланысының валентті тербелістеріне сәйкес келеді. Сондай-ақ, тәжірибе барысында алынған өнімнің (2) жасалған ИҚ-спектріндегі 1210 - 1237 және 1012 - 1026 см^{-1} жолақтары алифатикалық аминдердің $\text{C}-\text{N}$ байланысының тербелісіне жатады және зерттелетін үлгілерде аминотоптардың болуына дәлел болады. ИҚС мәліметтеріне сәйкес, металдың координациясы карбоксил тобы бойынша жүреді, себебі $\nu\text{C}=\text{O}$ -байланыс (1702 - 1617 см^{-1}) жолағының қарқындылығы азайғаны байқалады. $1706,3$ - $1244,7\text{ см}^{-1}$ аралықта спектрлердің кеңеюі байқалады, бұл гумин қышқылының фосфат иондарымен түрленуінен құрылымдық өзгеріске ұшыраған жаңа өнімнің түзілгендігін көрсетеді.

Сонымен, жүргізілген зерттеулер гумин қышқылын фосфат иондарымен түрлендіру арқылы құрамы белгіленген қасиеттерін өзгертуге болатын орғано-минералды сорбент алуға болатындығын көрсетті. Алынған фосфат-гуминді сорбенттердің құрамы мен қасиеттері химиялық және физика-химиялық талдау әдістері арқылы анықталды. Түрлендірілген жаңа гуминді сорбентті алудың оңтайлы жағдайлары айқындалды.

Әдебиеттер

1. Чертко Н.К., Таранчук А.В., Чертко Э.Н., Будько Д.А. Биологическая функция химических элементов. – Справочное пособие. – Минск, 2012. – 172 с.
2. Кравченко А.Л., Сотников Б.А., Воржев В.В., Стекольников Ю.А. Влияние тяжёлых металлов на состояние окружающей среды: теоретические и эмпирические подходы модельного изучения. – Мир науки, культуры, образования. – 2016. – 1(56). – С.197-199.
3. Грачева Ю.Ю., Лебедев К.С., Платонов В.В. Сорбционная способность гуминовых веществ, выделенных из бурого угля разреза "Львовский" Подмосковского бассейна // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. – 2014. – №1-2. – С. 229-235.
4. Bahemmat M., Farahbakhsh M., Kianirad M. Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil // Journal of Hazardous Materials. – 2016. – №312. – P. 307-318.
5. Тоқтар Г., Нұрғалиева Г.О., Жүсіпбеков Ө.Ж., Жумадуллаева А.Ө., Уйрекбаева Л.М., Абдибекова А.У. Фосфат-гумат құрамды сорбент алудың жағдайларын анықтау. – Сәтбаев оқуларының еңбектері. – Алматы. – Т.2. – 2019. – Б. 514-517.
6. Filip Z., Pecher W., Berthelin J. Microbial utilization and transformation of humic acid-like substances extracted from a mixture of municipal refuse and sewage sludge disposed of in a landfill // Environmental Pollution. – 2000. – Vol. 109. – P. 83–89.
7. Shin H. S., Monsalier J. M., Choppin G. R. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid // Talanta. 1999. Vol. 50. P. 641–647.

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО СУПЕРКИСЛОТОЙ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА

**А.К. Кадирбеков¹, К.И. Иманбеков¹, К.А. Кадирбеков¹, М. Молдабаев¹,
А. Жеңісбек², А. Батырбаева²**

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

²КазНУ им.аль-Фараби.

Алматы, ул.Уалиханова,106.

almazkadirbekov@gmail.com

Известно, что каталитическая активность цеолитов связана с кислотными свойствами их поверхности. Декатионированные и деалюминированные цеолиты имеют бренстедовскую и льюисовскую кислотности, что обуславливает их каталитические свойства. Нами, путем декатионирования, деалюминирования и катионного обмена получены модифицированные минеральной кислотой и суперкислотой формы Шанканайского клиноптилолита, - НКл и НКл/СК соответственно. В качестве минеральной кислотой использована соляная кислота, а в качестве суперкислоты –фторсульфоновая кислота.

Кислотные характеристики модифицированного минеральной кислотой и суперкислотой природного цеолита определены с применением метода термопрограммированной десорбции NH₃ (ТПД NH₃). Результаты ТПД NH₃ с изученных катализаторов представлены в таблице, которые показывают, что десорбция аммиака с исследуемых катализаторов осуществляется в интервале температур 115 – 580К. Для катализатора НКл температуры максимума десорбции наблюдаются при низкой (125К) и высокой (545К) температуре. Модифицирование уже декатированного минеральной кислотой природного цеолита суперкислотой (НКл/СК) приводят к исчезновению максимума при 575К и появлению новых трех максимумов в области более низких температур, а именно, при 455К, 375К и 290К, что свидетельствуют, в целом, снижении силы кислотных центров. Следует отметить, что и наблюдаемая температура максимума десорбции при 125К также смещается в сторону низких температур на 10К.

Таблица - Максимумы температуры десорбции аммиака с катализаторов НКл и НКл/СК

Катализатор	Температура максимума пиков, °С						Σ кол-во десорбированного NH ₃ , 10 ⁻⁴ мол./г кат-ра
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	
НКл	125	-	-	-	-	545	8,21
НКл-СК	115	-	290	375	455	-	8,53

Общепринято, что в интервале температур 323-473К идет десорбция аммиака со слабых кислотных центров, а в интервале 473-573К средних и выше 573К – с наиболее сильных кислотных центров. Исходя из этого, спектры ТПД приготовленных катализаторов условно разделены по трем интервалам температур и по ним определены количества и сила кислотных центров. Полученные результаты свидетельствуют, что на катализаторе НКл присутствуют средние по силе (более 80%) кислотные центры. На катализаторе НКл/СК наблюдается исчезновение с его поверхности средних по силе кислотных центров характерных для катализатора НКл. При этом на поверхности НКл/СК содержатся только слабые по силе кислотные центры. Величины суммарного количества десорбированного аммиака с поверхностей НКл и НКл/СК, которые составляют 8,21*10⁻⁴ моль/г и 8,53*10⁻⁴ моль/г катализатора соответственно, указывают на снижение прочности связи аммиака с поверхностью НКл/СК по сравнению с природным цеолитом.

По ТПД данным по уравнению Поляни-Вигнера рассчитаны и сравнены энергии активации десорбции аммиака с катализаторов НКл и НКл/СК. Значения энергетических и кислотных характеристик термодесорбции аммиака с изученных катализаторов показывают, что значение

энергии активации десорбции аммиака со средних по силе кислотных центров катализатора НКл составляют 24,0 кДж/моль, а ее значение для слабых по силе кислотных центров катализатора НКл/СК составляет 15 - 17 кДж/моль.

Таким образом, в результате изучения кислотности поверхностей синтезированных катализаторов методом ТПД аммиака установлено, что модифицирование активированного образца природного цеолита с суперкислотой приводит к удалению средних и образованию слабых по силе Льюисовских кислотных центров. Данные по ТПД аммиака с поверхности изученных катализаторов согласуются с результатами исследования этих систем полученных при тестировании с использованием последовательной адсорбции СО при 77К на ИК-Фурье спектрометре.

НОВЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ КОБАЛЬТО (НИКЕЛИТО) КУПРАТО-МАНГАНИТЫ ЛАНТАНА, ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева, Б.К. Касенов, Е.Е. Куанышбеков

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева
НЦ КПМС РК, 100009, г. Караганда, ул. Ермакова, 63
kasenov1946@mail.ru

Открытие эффектов сверхпроводимости в купратах (Нобелевская премия, 1986 г.) и эффектов гигантского (ГМС) и колоссального магнитного сопротивления (КМС) в манганитах редкоземельных металлов, допированных оксидами щелочных и щелочноземельных металлов (Нобелевская премия, 2007 г.) явилось огромным толчком исследований в области синтеза и изучения физико-химических свойств новых неорганических материалов. Манганиты, обладая эффектами ГМС и КМС, могут использоваться как магнитные запоминающие устройства, а также представляют интерес как материалы, обладающие полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими, пара-, ферро-, антиферромагнитными свойствами [1-3]. Также имеются сведения о том, что никелат лантана и стронция обладает гигантским значением диэлектрической проницаемости, что особенно важно для материалов, имеющих высокие значения оперативной памяти [4].

В данной работе представлены данные по синтезу и рентгенографическому исследованию новых наноразмерных кобальто-купрато-манганитов и никелито-купрато-манганитов лантана, щелочных и щелочноземельных металлов.

Соединения состава $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{CoCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{CoCuMnO}_6$ и $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{NiCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$; $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) синтезировали по керамической технологии в интервале 850-1200 °С путем взаимодействия карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов и оксидов лантана, кобальто (II), никеля (II), меди (II) и марганца (III). Далее из поликристаллических их модификаций измельчением на вибрационной мельнице «Retch» (Германия) получены их наноразмерные образцы. Размеры наночастиц определяли с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) JSPM-500 Scanning Probe Microscope «JEOL» (Япония). Рентгенографическое исследование проводили на установке ДРОН-2.0. Все соединения кристаллизуются в кубической сингонии в структуре перовскита. На способ получения указанных соединений получены охранные документы [5, 6]. Ниже в таблице приведены результаты определения рентгенографических характеристик [7].

Таблица 1. Рентгенографические характеристики кобальто(никелито)-купрато-манганитов

Соединение	Параметры решеток, Å	Z	$V^0, \text{Å}^3$	$V^0_{\text{эл.яч.}}, \text{Å}^3$	Плотность, г/см ³	
	a				$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{пикн.}}$
$\text{LaLi}_2\text{CoCuMnO}_6$	11,33±0,02	4	2563,20±0,06	640,80±0,02	4,0	3,88±0,02
$\text{LaNa}_2\text{CoCuMnO}_6$	14,43±0,02	4	3005,5±0,07	751,38±0,02	3,86	3,72±0,01
$\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$	14,90±0,02	4	3306,90±0,06	826,52±0,02	3,68	3,55±0,01
LaMgCoCuMnO_6	14,12±0,02	4	2814,87±0,06	703,72±0,02	4,19	4,13±0,01
LaCaCoCuMnO_6	14,01±0,02	4	2746,77±0,06	686,69±0,02	4,13	4,08±0,01
LaSrCoCuMnO_6	14,15±0,02	4	2835,19±0,05	708,80±0,01	4,42	4,38±0,01
LaBaCoCuMnO_6	14,81±2,07	4	3248,57±6,22	812,14±1,56	4,64	4,57±0,01
$\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6$	13,83±0,02	4	2644,16±0,06	661,04±0,02	4,03	3,99±0,01
$\text{LaNa}_2\text{NiCuMnO}_6$	14,19±0,02	4	2859,42±0,06	714,86±0,01	3,38	3,29±0,02
$\text{LaK}_2\text{NiCuMnO}_6$	15,17±0,02	4	3492,0±0,06	873,0±0,01	3,70	3,67±0,01
LaMgNiCuMnO_6	14,38±0,02	4	2973,56±0,06	743,39±0,02	4,22	4,17±0,02
LaCaNiCuMnO_6	14,74±0,02	4	3204,74±0,06	801,19±0,02	4,15	4,13±0,01
LaSrNiCuMnO_6	14,49±0,02	4	3039,43±0,06	759,86±0,02	4,43	4,38±0,002
LaBaNiCuMnO_6	14,11±0,02	4	2808,29±0,06	702,07±0,01	4,66	4,58±0,01

Стандартные энтальпии образования исследуемых соединений рассчитаны по разработанной

нами методике [3, 7-9], а стандартные энтропии и стандартные теплоемкости вычислены методом ионных инкрементов [7, 8, 10] (таблица 2).

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$C_p^\circ(298,15),$ Дж/(моль·К)	$S^\circ(298,15),$ Дж/(моль·К)
$\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6$	2935,3	247,6	239,4
$\text{LaNa}_2\text{NiCuMnO}_6$	2869,1	259,8	279,6
$\text{LaK}_2\text{NiCuMnO}_6$	2899,1	262,2	304,8
LaMgNiCuMnO_6	2379,1	228,4	226,9
LaCaNiCuMnO_6	3157,3	233,5	242,4
LaSrNiCuMnO_6	3208,2	235,5	253,4
LaBaNiCuMnO_6	3187,5	234,6	264,0
$\text{LaLi}_2\text{CoCuMnO}_6$	2934,3	252,2	248,4
$\text{LaNa}_2\text{CoCuMnO}_6$	2868,1	264,4	288,6
$\text{LaK}_2\text{CoCuMnO}_6$	2898,0	266,8	313,8
LaMgCoCuMnO_6	2378,7	233,0	235,9
LaCaCoCuMnO_6	3156,3	238,1	251,4
LaSrCoCuMnO_6	3207,1	240,1	262,4
LaBaCoCuMnO_6	3186,4	239,2	273,0

Литература

1. Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
2. Грюнберг П.А. От спиновых волн к гигантскому магнитосопротивлению и далее // Успехи физ. наук. – 2008. – Т. 178, №12. – С. 1349-1358.
3. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Ермагамбет Б.Т., Бектурганов Н.С., Оскембеков И.М. Двойные и тройные манганиты, ферриты и хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – М.: Научный мир, 2017. – 416 с.
4. Ерин Ю. Найдено вещество с гигантским значением диэлектрической проницаемости // Химия и химии. – 2009. – № 1. – С. 16-22. <http://chemistryandchemists.narod.ru>.
5. Пат. на полезную модель 3842 РК. Способ получения наноразмерных кобальто-купрато-манганитов лантана и щелочных металлов состава $\text{LaMe}_2\text{CoCuMnO}_6$ / Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Ермагамбет Б.Т., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е.; опубл. 05.04.2019 РГП на ПХВ «Национального института Интеллектуальной собственности МЮ РК». – 2 с.: ил.
6. Пат. на полезную модель 3828 РК. Способ получения наноразмерных никелито-купрато-манганитов лантана и щелочных металлов с общей формулой $\text{LaMe}_2\text{NiCuMnO}_6$ / Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Ермагамбет Б.Т., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е.; опубл. 04.04.2019. РГП на ПХВ «Национального института Интеллектуальной собственности МЮ РК». – 2 с.: ил.
7. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Ермагамбет Б.Т., Куанышбеков Е.Е., Туртубаева М.О., Бектурганова А.Ж. Новые замещенные поликристаллические и наноразмерные манганиты. – Караганда: Экожан, 2019. – 108 с.
8. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Оценка термодинамических характеристик никелито(кобальто)-купрато-манганитов $\text{LaMe}_2\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ и $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) // Химический журнал Казахстана. – 2019. – №1. – С.149-156.
9. Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С. и др. Оценка термодинамических функций тройных оксидов $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ (Ln – р.з.э., Me – щелочной металл) // Журнал физ. химии. – 1999. – Т. 73, №6. – С. 1116-1118.

Работа выполнена согласно договора, заключенного между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтам им. Ж. Абишева по грантам (ИРН: AP05131317, AP05131333).

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ СИНТЕТИКАЛЫҚ ПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕ ГИБРИДТІ КОМПОЗИТ ТҮЗУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

С.Қ. Кунтубек^{1,2}, Г.С. Татыханова^{1,2}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

^{1,2}Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Қазіргі уақытта орғано-бейорғаникалық полимерлі гибриді композиттер ерекше қасиеттеріне, атап айтсақ: механикалық, магниттік, оптоэлектрондық, химиялық тұрақтылығы, ультракүлгін сәулелеріне тұрақтылығына қарай ғалымдардың назарын аудартады. Химиялық табиғаттары әртүрлі компоненттерінің комбинациясы жаңа қасиеттері әлдеқайда жақсартылған сипаттамаларға ие материалдың таңдауына әкелетіні белгілі. Толтырғыштардың композиттер қасиетіне әсері олардың концентрациясына, бөлшектердің өлшеміне, агрегация дәрежесіне, сонымен қатар полимермен әрекеттесу сипатына байланысты. Жақында композиттік материалдардың жаңа класы кеңінен таралды, онда жекелеген компоненттердің масштабтық деңгейі нанометр диапазонына жеткен.

Бейорғаникалық және органикалық полимерлерге негізделген гибриді наноккомпозиттерді синтездеудің бірнеше әдістері бар [1]. Олар өздерінің ерекше қасиеттеріне қарай наноматериалдардың жаңа бір тармағына жатады. Соңғы жылдары металдардың оксидтері, сульфидтері, нитраттары, карбидтері функционалды полимерлермен комбинация құру нәтижесінде, әртүрлі типтегі наноөлшемдегі құрылымдары синтезделіп алынуда. Осындай наноккомпозиттердің физика-химиялық қасиеттері оларды жоғарғы технология саласына, яғни оптика, электроника, авиа-, ракета және машина жасауда қолдануға мүмкіндік береді. Сонымен қатар органикалық және бейорғаникалық полимерлерден тұратын гибриді наноккомпозиттер алу біздің наноккомпозиттер жөніндегі білімімізді кеңейтеді.

Ғылыми жұмыстың зерттеу нысандарына бөлшек мөлшері 12 және 22 нм, сыртқы қабатының заряды теріс LUDOX® AS-40 кремний оксидінің 40 м.ү.% судағы коллоидты ерітіндісі (Sigma-Aldrich), торланған полиэлектролит - целлюлоза туындыларының төрттік аммоний тұздары (JR-400) қолданылды. Зерттеу барысында кондуктометрлік және вискозиметриялық титрлеу әдістерімен олардың өзара комплекс түзу қатынасы анықталды. Түзілген комплекстің құрамы AS-40:JR-400 = 1:1 моль/моль стехиометриялы екендігі анықталды.

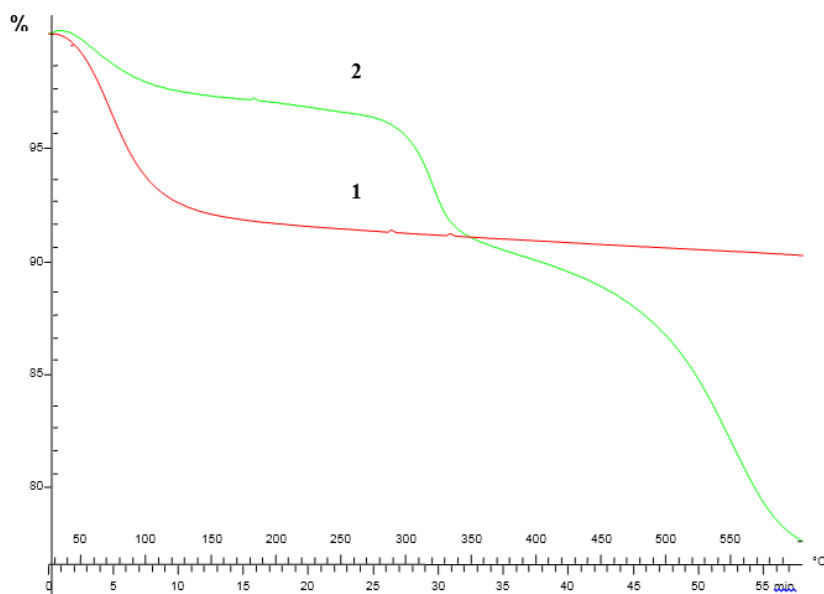
Одан әрі түзілген комплекстердің физика-химиялық қасиеттерін және құрылымын зерттелді. AS-40 және JR-400 жүйесі үшін суда еритін гибриді композит алынды (1-сурет).



1 – сурет. AS-40 коллоидты кремнезем ерітіндісі (1), JR-400 сулы ерітіндісі (2), сулы ерітінділердің өзара қатынасынан, тұнбаға түскен комплекстің ерітіндісі (3) және түзілген гибриді қосылыстың ұнтағы (4).

AS-40 кремний оксидінің сыртқы қабатының заряды теріс болғандықтан катионды полиэлектроит арасында электростатистикалық күш пайда болады және коллоидты бөлшектердің флокуляциясы жүреді, одан әрі агрегацияға өтіп, фазалық бөліну болады. Поликомплексітегі бөлшектердің тұнбаға түсуі композиттің суда нашар еруімен түсіндіріледі. Теріс зарядталған кремнезем нанобөлшектері оң зарядталған полимер бетіне адсорбцияланады.

2-суретте AS-40 силикатты золы мен оның JR-400 полимерімен стехиометриялық комплексінің ТГА және ДТА қисықтары келтірілген. Мұнда ТГА және ДТА қисықтарынан көргеніміз AS-40 100 °C шамасында эндотермиялық пикке ие, бұл құрамындағы ылғалдылықтың болуымен байланысты, оны 550 °C дейін массаның төмендеуінен көреміз. AS-40 және JR-400 стехиометриялық қатыныстағы гибридіті комплексі 320 °C температурада T_g шынылануды көрсетеді, 550 °C температурада деструкция басталатыны байқалады. Термограммадағы 320 °C температурадағы экзотермиялық пиктің бастамасы комплексінің өзге зат екенін дәлелдейді.



2 – сурет. AS-40 (1) және $[AS-40]/[JR-400] = 1:1$ моль/моль комплексінің термогравиметриялық анализ қисығы

Әдебиеттер

1. Novak B. //Advanced Materials. –1993. –V.5. –P.422.
2. Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Arinov B.Zh., Kozhakhmetov S.K. //eXPPRESS Polymer Letters. – 2008. –V.2. –P. 101–110.

AB-INITIO ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЛИНЕЙНОГО ДИМЕРА МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

А.С. Масалимов, Н.В. Колчева, А.Т. Шалдыбаева, Ф.Ж. Абилканова, С.Н. Никольский

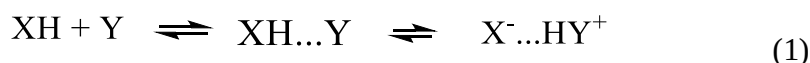
Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
masalimov-as@mail.ru

Если ОН-кислоты обозначить общей формулой ROH, где R-любой заместитель, органической или неорганической природы, то такие все соединения можно отнести к производным молекулы воды, в которой R = H. С этой точки зрения молекула воды является идеальной малой частицей для квантово-химического моделирования механизмов ассоциации и самоассоциации спиртов, карбоновых кислот, ОН-радикалов, например семихинонных в жидкофазном состоянии или в растворах. В теоретической химии для воды известны два основных типа самоассоциатов или межмолекулярных комплексов: линейный (ЛКВС) и циклический (ЦКВС), которые ответственны за протонный перенос и протонный обмен в известных классах химических со-единений, относящихся к ОН-кислотам.



Рисунок 1 - Линейный и циклический КВС молекул воды

Проведенные многими авторами квантово-химические расчеты показывают что ЛКВС термодинамически более стабилен чем ЦКВС, т.е. величина расчетной полной энергии последнего заметно выше чем у ЛКВС (см. рис.1). В работе проведен ab-initio квантово-химический расчет профили поверхности потенциальной энергии (ППЭ) внутрикомплексного переноса протона по цепи водородной связи в линейном КВС молекул воды, протекающей по схеме:



В этой классической схеме протонного переноса одна молекула воды выполняет роль ОН-кислоты, обозначенной как XH а другая роль основания обозначенная как Y. В расчете была использована модель ординарного внутрикомплексного протонного переноса внутри линейного КВС, представленного на рисунке 1.

Квантово-химические ab-initio расчеты проводились с использованием атомного орбитального базиса 3-21G в ограниченном Хартри-Фоковском приближении, с применением программного лицензионного пакета “Gaussian-2016” [1]. При построении профили ППЭ указанной протолитической реакции также была применена технология сканирования реакционной координаты кислотно-основной реакции с шагом $\Delta = 0.1 \text{ \AA}$. Длина водородного мостика в расчетах фиксировалась равной: $R_{\text{OH} \cdots \text{O}} = 3.0 \text{ \AA}$.

На рисунке 2 представлен расчетный график реакционного пути протолитической реакции в линейном димере или самоассоциате молекул воды, на котором показана зависимость полной энергии линейного КВС от величины растяжения ОН-связи от $R_{\text{OH}} = 0.8 \text{ \AA}$ до значения $R_{\text{OH}} = 2.2 \text{ \AA}$. На профили ППЭ реакции можно выделить одну потенциальную яму, которая образуется при длине связи $R_{\text{OH}} = 1.0 \text{ \AA}$.

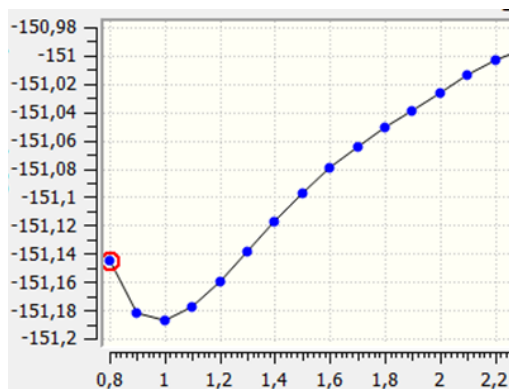


Рисунок 2 - Профиль ППЭ реакции переноса протона в линейном КВС молекул воды, рассчитанный RHF 3-21G ab-initio методом квантово-химического программного пакета “Gaussian-2016”.

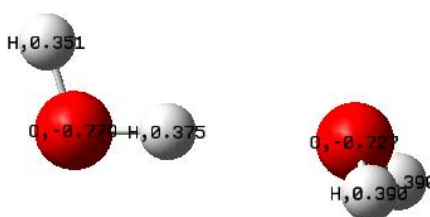


Рисунок 3 - Распределение зарядов в кислотной и основной молекулах воды в линейном КВС

На рисунке 3 показано что из всех протонов ЛКВС в электронной структуре соответствующей минимуму потенциальной ямы наименьшие величины зарядовой поляризации имеют протоны кислотной молекулы самоассоциата чем протоны основной молекулы ЛКВС. В то же время суммарный заряд на кислой компоненте ЛКВС составляет величину $q_{\text{ХН}} = -0.053$, тогда как этот параметр для основной компоненты ЛКВС равен $q_{\text{У}} = +0.053$. Этот расчетный факт может быть интерпретирован тем, что кислота в реакциях с основаниями всегда окисляет последнюю, перекачивая ее электронную плотность на себя.

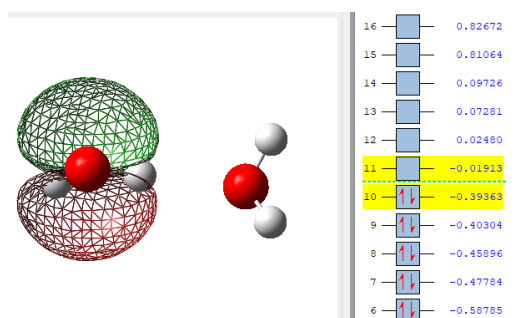


Рисунок 4 - Пиктограмма ВЗМО и диаграмма электронной заселенности МО стабильной конфигурации линейного КВС воды.

На рисунке 4 изображена молекулярная орбиталь №10, которая является высшей занятой молекулярной орбиталью π -типа, локализованной на кислотной молекуле воды и способствующая большей локализации на себе π -электронной плотности в ЛКВС.

Литература

1. Foresman J.B., Frisch A.E., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc., 3d Edition, Wallingford, CT USA, 2015, p. 87.

КОЭФФИЦИЕНТ КОРНЕВОГО БАРЬЕРА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОВОЩНЫХ КУЛЬТУРАХ**Н.А. Нурсапина, Н.Б. Солтангазиев, О.И. Пономаренко, И.В. Матвеева***Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан*

В ходе работы было определено содержание тяжелых металлов в различных вегетативных органах овощных культур, произрастающих в различных регионах Казахстана (г.Алматы, Алматинская область, г. Шымкент), а именно, картофель, сладкий перец, огурец, баклажан и хрен. На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты корневого барьера тяжелых металлов. Наибольший показатель наблюдается по цинку, меди и свинцу в следующих растениях *Solanum Melongena*, *Capsicum annuum*, *Armoracia rusticana*.

В настоящее время наблюдается планомерное ухудшение экологической обстановки в мире, что так же отражается на повышении уровня загрязнённости продуктов питания, как следствие, это приводит к ослаблению состояния здоровья населения. К основным загрязнителям пищевых продуктов антропогенного происхождения относятся тяжёлые металлы, радионуклиды, пестициды и продукты их метаболической деградации. Через цепи питания 70 – 80% вредных веществ поступают в организм человека. Овощные культуры, такие как, баклажан, картофель, огурец, хрен являются одними из часто употребляемых овощей. Вследствии этого, оценка коэффициента корневого барьера является актуальной задачей, которая позволяет дать рекомендации по безопасному использованию тех или иных вегетативных органов растений в качестве пищи при употреблении.

Образцы растений были отобраны в 3 разных частях Казахстана: г. Алматы, г. Шымкент и Алматинской области. Для г. Шымкента выбор места отбора был обусловлен сравнительной близостью ряда урановых месторождений, тогда как г. Алматы и Алматинская область были определены как сравнительно «чистые» объекты. Объектами исследования были сельскохозяйственные культуры, произрастающие в данных регионах, а именно баклажан, картофель, сладкий и горький перец, огурец и хрен.

Образцы растений были промыты, разделены на вегетативные составляющие, просушены и измельчены. В дальнейшем, в пробах растений было определено содержание тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии после кислотного разложения растительного материала.

Для каждого растения был найден коэффициент корневого барьера, который рассчитывается как отношение содержания элемента в корнях к содержанию его в надземных органах растения.

Результаты расчетов коэффициента корневого барьера приведены на нижеследующих гистограммах. Согласно полученным данным можно сделать вывод о том, что наибольший показатель коэффициента корневого барьера ($> 1,4$) наблюдается у *Solanum Melongena* (с. Ават) по цинку, *Capsicum annuum* (г. Алматы) и горького перца (г. Шымкент) по меди и *Armoracia rusticana* (г. Алматы) по свинцу.

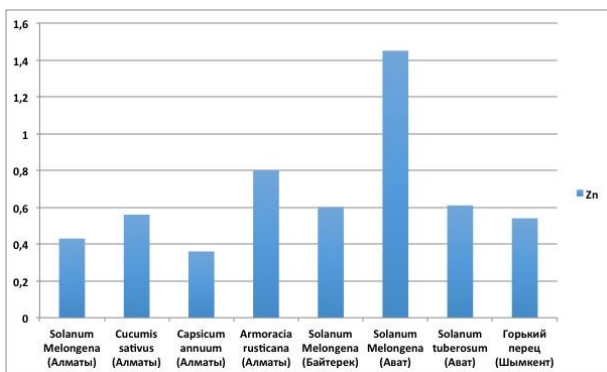


Рисунок 1 - Коэффициент корневого барьера цинка для различных овощных культурах

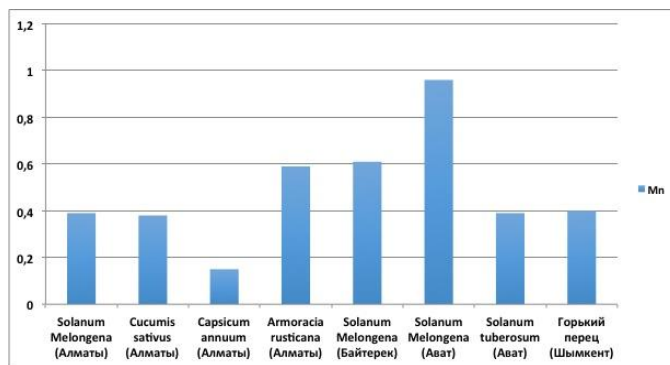


Рисунок 2 - Коэффициент корневого барьера марганца для различных овощных культурах

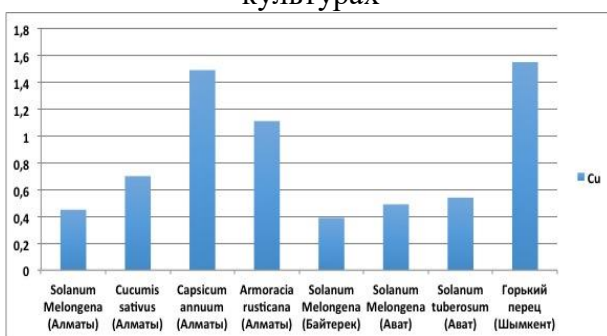


Рисунок 3 - Коэффициент корневого барьера меди для различных овощных культур

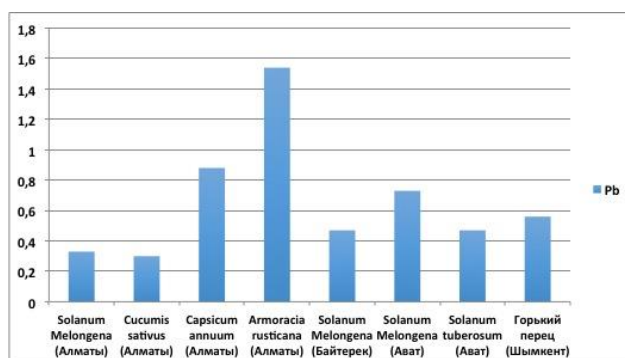


Рисунок 4 - Коэффициент корневого барьера свинца для различных овощных культур

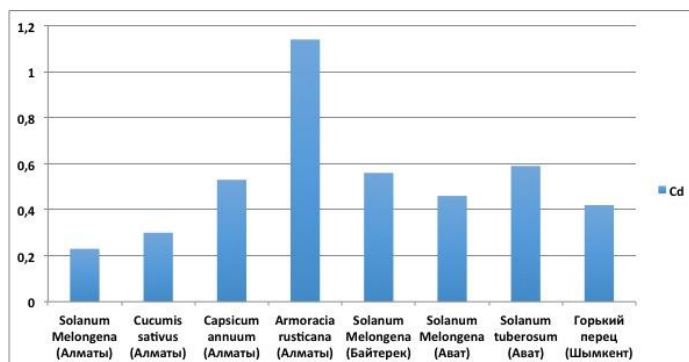


Рисунок 5 - Коэффициент корневого барьера кадмия для различных овощных культур

В результате работы были рассчитаны коэффициенты корневого барьера для различных овощных культур, таких как картофель, баклажан, перец и хрен, из разных регионов Казахстана. Согласно полученным данным можно сделать вывод о том, что наибольший показатель ($> 1,4$) наблюдается у *Solanum Melongena* (баклажан) (с. Ават) по цинку, *Capsicum annuum* (сладкий перец) (г. Алматы) и горького перца (г. Шымкент) по меди и *Armoracia rusticana* (хрен) (г. Алматы) по свинцу. Различие в коэффициентах корневого барьера внутри одного вида растения может быть объяснено различием физико-химических условий исследуемых территорий, концентраций элементов и формами нахождения данных элементов в экосистеме «почва – донные отложения – растения».

АНТРОПОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ НА ТЕРРИТОРИИ ВОСТОЧНО-КАЗАХСТАНСКОЙ ОБЛАСТИ (КАЗАХСТАН)

**Л.Р. Сасыкова¹, А.А. Батырбаева¹, К.О. Шарипов², М.Ш. Ахметкалиева¹,
Е.А. Аубакиров¹, Р.Н. Ажигулова¹, Н.С. Сейілханова¹, А.М. Ботанова¹**

¹*Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби, Казахстан, Алматы*

²*Казахский Национальный Медицинский Университет им.С.Д.Асфендиярова
batyrbaeva_aigul@mail.ru*

Настоящая работа посвящена определению содержания макро- и микроэлементов в почвах и растительном покрове на территории Восточно-Казахстанской области (Казахстан). На изученных участках почвы находятся земли бывшего Семипалатинского испытательного ядерного полигона и заповедная зона музея-заповедника имени Абая. Семипалатинский испытательный ядерный полигон (СИЯП) имеет особый статус, связанный с проведением на этих территориях воздушных, наземных, подземных взрывов, которые вызвали колоссальное загрязнение территории полигона. В горах Дегелен до 1991 года располагалась испытательная площадка «Дегелен» СИЯП. Всего в период с 1961 по 1989 гг в горах Дегелен было проведено 215 подземных ядерных взрывов. Растительный покров изучаемой территории отличается значительным разнообразием и типичен для степной, а отчасти пустынно-степной зоны. На древнеаллювиальной равнине преобладают песчано-ковыльно-типчаковые растительные группировки, произрастающие на темнокаштановых малогумусных «легких» преимущественно глубоковскипающих почвах. Помимо обычных дерновинных злаков *Festuca sulcata* и *Stipa Joannis*, здесь встречаются другие злаки *Festuca beckeri*, *Gleistogenes squafrosa* и разнотравье *Taraxacum sibiricum*, *Artemisia scoparia*, *Potentilla acaulis* и другие.

Экологическое состояние данных территорий требует тщательного анализа. Радионуклиды мигрируют в растения, главным образом, из почвы через корневую систему. В основном, это радионуклиды, которые растворяются в воде: стронций-90, йод-131, барий-140, цезий-137, церий-144. В организм животных эти нуклиды попадают с водой и растительной пищей, а в организм человека с растительными и мясомолочными продуктами, с вдыхаемым воздухом и питьевой водой [1, 2].

Были изучены зональные типичные растения степной и пустынно-степной зоны, всего исследовано 100 проб растений, 18 видов из шести семейств. Содержание ТМ в растениях и их морфологических органах определяли фотоколориметрическим дитизоновым методом по прописи Г.Я. Ринькиса [3], весь аналитический материал обработан методом математического анализа [4, 5]. В отобранных пробах был исследован микроэлементный и органический (гумус) составы почв. Эти данные были сравнены с микроэлементным составом почв различных регионов мира.

Результаты исследований показали достаточно высокие значения содержания меди, цинка и марганца в почвах. Почвы Абралинского района содержали медь, цинк и марганец немного меньше по сравнению с почвами других регионов. В горном массиве Дегелен меди содержалось приблизительно в 10 раз выше, чем в почвах других регионов и в 8,5 раз превышало ПДК, а содержание цинка и марганца отличались незначительно. Почвы Атомного озера и Опытного поля характеризовались очень высоким содержанием марганца и превышали аналогичные показатели в почвах других регионов в 2,5-5,5 раза. Цинк в почвах Атомного озера и Опытного поля немного превышал содержание цинка в почвах других регионов – в 1,5 раза. Содержание меди в почвах Атомного озера и Опытного поля превышало содержание меди в почвах других регионов в 1,7-1,8 раза и в 2-2,6 раза соответственно. В эпицентре взрыва в почвах Опытного поля и Дегелена свинца в почве содержалось больше, чем в таких же почвах Абралинского района, что можно объяснить последствиями ядерных взрывов, проводившихся в этих районах.

Данные по экологической специфике накопления тяжелых металлов одними и теми же видами растений на разных типах почв представлены на рисунке.

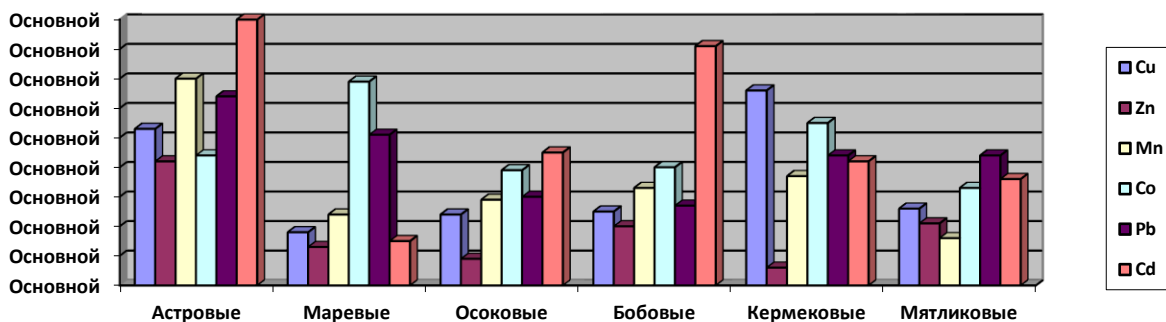


Рисунок – Содержание тяжелых металлов в различных видах растений, произрастающих на исследуемой территории

Как показали результаты исследований, один и тот же вид растения накапливает разные количества тяжелых металлов на разных типах почв. Так, например, содержание исследуемых элементов в видах растений, произрастающих на различных типах почв, изменяется таким образом: меди в 1.1 - 3.5 раза, цинка в 1.1 - 3.2 раза, марганца 1.1 – 2.5 раза, кобальта 1.1 – 2.0 раза, свинца 1.1-3.3 раза, кадмия 1.1 – 6.3 раза.

Изучена интенсивность поглощения КПБ (коэффициент биологического поглощения) [6] тяжелых металлов различными органами и семействами растений в целом. В среднем, для меди, цинка характерно интенсивное поглощение стеблями, меньше листьями, корнями: $KBP_{\text{стебель}} > KBP_{\text{лист}} > KBP_{\text{корень}}$; для свинца, марганца – $KBP_{\text{корень}} > KBP_{\text{стебель}} > KBP_{\text{лист}}$; для кобальта, кадмия – $KBP_{\text{корень}} > KBP_{\text{лист}} > KBP_{\text{стебель}}$. В формуле расчета КПБ использовали значения кларков элементов почвы. По уровню среднего значения КПБ, семейства растений располагаются в убывающем порядке. Как видно из этих рядов КПБ всех элементов оказался более высоким в растениях семейства *Fabaceae* Lindl.

Накопление тяжелых металлов зависит от типа почвы: один и тот же вид растений содержит разные количества тяжелых металлов при переходе от одного типа почвы к другому типу. Выявлено, что в случае цинка характерно базипетальное распределение по морфологическим органам растений, тогда как в случае меди и марганца - акропетальное.

Литература

1. С.Г. Тлеубергенов Полигоны Казахстана. – Алматы. Ғылым – 1997. - 24 с.
2. А.Ааркрог, Г.Дальгаардт, Е.Н.Караваяева и др. М.: Наука, Экология, РАН, 1992. – № 4. - с.105-110.
3. R.Zinkute, I.Bauziene, K.Dilys, J.Mazeika, J.Taminskas, R.Taraskevicius. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2015. - V.15. - №.4. - P. 293-318.
4. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. – Изд. 3-е, испр. и доп. М.: Либроком, 2009. - 328 с.
5. H. Cramer. Psychology Journal. J.: Soil SCI Plant Nutr . - 2012. - V. 58.- № 1. – P. 104-120.
6. M.Sh. Akhmetkaliyeva, L.R. Sassykova, Y.A. Aubakirov, A.S. Zhumakanova, S. Sendilvelan. News of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, series chemistry and technology, 2017.- №426(6).- P.11-15.

АҒАШ СҮРЕКТЕРІН КҮКІРТ БАЛҚЫМАСЫМЕН СІңІРЕ ОТЫРЫП ҚОЛДАНЫЛУ МЕРЗІМІН АРТТЫРУ**Төлебаев Т.Т., Ниязбаева А.И., Нұрғожа Д.Е., Түгелбаева Л.М., Ашкеева Р.К.***Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті*

Адамзаттың кез-келген шаруашылық әрекеті әр түрлі қалдықтармен биосфераны ластайды, бұл халықтың денсаулығы мен өміріне, флора мен фауна түрлерінің қысқаруына, қоршаған ортадағы тепе-теңдіктің бұзылуына қауіп туғызады. Қазіргі ғылым мен техниканың дамыған заманында кен үйінділерін, өнеркәсіп қалдықтарын, кейбір басқа да қоқыстарды қоршаған ортаны бұзатын ластағыштар деп санауға болмайды, олар құнды шикізат көздеріне жатады.

Республикамыздың батыс аймағындағы мұнай өндіру мен өндеу орындарында күкірт түріндегі мұнай қалдықтарының біршама мөлшері жинақталған. Осы қалдықты тиімді пайдалану мақсатында бірнеше ғылыми-зерттеу жұмыстары жүргізіліп жатыр. Соның бірі мұнайлық қалдық күкірттің негізіндегі композиция құрамын әзірлеу және ағаштан жасалған құрылыс материалдарының пайдалану мерзімін ұзарту және эксплуатациялық сипаттамаларын арттыру мақсатында Қазақстанның жапырақты тұқымдас сүректерін модификациялаудың технологиялық тәсілдерін әзірлеу.

Осы өзекті мәселеге арналған зерттеу жұмысында мұнай өндірісінен қалған қалдық күкіртті әр түрлі ағаштардың сүректеріне сіңдіру мүмкіндігі анықталды, сүректердің кеуектеріне күкірт балқымасының ену жылдамдығына сіңдіру режимінің әсері зерттелді, сүректердің физика-механикалық қасиеттеріне сіңдіру режимінің әсері анықталды, сүректердің сіңдіруге дейінгі және сіңдіруден кейінгі құрылымдық ерекшеліктерін микроскопия көмегімен талданды. Сүрек үлгілерінің негізгі қасиеттері: сіңдіру дәрежесі, тығыздығы, су сіңіргіштігі, аязға төзімділігі бойынша зертханалық зерттеулер жүргізілді. Мұнайлық қалдық күкірт негізіндегі сіңіргіш құрамды жергілікті төмен сортты тұқымды сүректерді модифицирлеудің озық әдісі өңделді, ол мұндай сүректерден жасалған бұйымдардың аралық жөндеу мерзімін біршама төмендетуді, еңбек, материалдық және энергетикалық шығындарды қысқартуды, ағаш материалдарының ұзақ мерзімділігі мен сенімділігін арттыруды, ауыл шаруашылығына арналған құрылыс материалдарын жасауда жергілікті төменгі сортты сүректерді қолдану мүмкіндігінің жоғары тиімділігін қамтамасыз етеді. Модифицирленген сүрек талшықтарының бетінің гидрофобтануы есебінен суға төзімділігі жоғарылайды.

Күкіртті сіңірген сүректердің физика-механикалық қасиеті бойынша тәжірибелік көрсеткіштері, сүректердің фазалық құрамы мен құрылымдық ерекшеліктерін тәжірибелік зерттеу нәтижелері, сүректердің өткізгіштігі мен төзімділігі бойынша тәжірибелік көрсеткіштер келтірілді. Техникалық күкірт негізіндегі сіңіргіш материал түрлі аймақтардағы сүректердің – жиде, терек, қара тал, қайың, қараағаш сияқты түрлерін сіңіру үшін ұсынылды. Сіңірілген сүрек үлгілерінің физика-механикалық қасиеттері зерттеліп, күкірт сіңірілген сүректердің өткізгіштігі мен төзімділігі жайлы мәліметтер алынды.

Сүректі модифицирленген күкірт балқымасымен сіңдірудің өңделген әдісі құрылыс өндірісінде қабырғаларды бетондауға арналған қалып қалқанын, азқабатты және ауыл шаруашылық құрылысындағы іргетасты, су басу жағдайындағы плотиналарды және өзге де вертикалды құрылымдарды жасауда, құрылысты қамтамасыз етуге арналған, табиғи іске жарамды сүректі төмен сортты қолжетімді модифицирленген жоғары сапалы жергілікті материалмен алмастыруға қабілетті бұйымдарды жасауда қолданылуы мүмкін.

Өзгертілген күкірт балқымасында сіңдіру дәрежесін анықтау үшін Қазақстандағы жапырақты ағаш түрлерінің үлгілері зерттеуге алынды. Ағаш түрлерінің құрылымы анықталынды сол сияқты қасиеттеріне қарай елеулі айырмашылықтары көрсетілді. Сіңдіру дәрежесі туралы, сіңдіруші балқымада мөлшері анықталынып, бірдей уақыт аралығында әр түрлі үлгілермен сіңірілініп, келесі жүйелі үлгілерінде орналастырылды: Терек, Жиде, Қаратал, Қараағаш. Көрсетілген үлгілер үшін көбінесе арнайы өсірілген екпе ағаштардың ішінде тез өсетін жапырақты түрлерінің ішінде шикізат

ретінде қайнар көзі Терек болып табылады. Жүргізілген зерттеулер қорытындысының нәтижесінде жапырақты ағаш түрлерінің үлгілері сіңдіру балқымасында сіңіру көлемінің шегімен анықталынды: Терек-45%, Қараағаш-20%, Қаратал-12%, Жиде-9%. Сіңдірілген үлгілердің құрылымында сіңген су сіңдіру балқымасын жоққа шығармайды, ағаш түрлерінің қасиеттеріне байланысты келесі үлгілерде су сіңіру айтарлықтай азаяды Теректе-78%, Жидеде-53%, Қараталда-47%, Қараағашта-18%.

Кесте

Үлгінің номері	Бастапқы үлгінің салмағы, г	Суда сіңдіргеннен кейінгі салмақ, г	Сіңдірілген судың салмағы, г	Суды сіңдіру дәрежесі W, %
1	127,90	142,87	14,97	11,7
1	159,31	164,73	5,42	3,4
1	146,38	151,02	4,64	3,16
2	129,74	169,64	39,9	30,7
2	120,86	126,35	5,49	4,54
2	124,82	129,01	4,19	3,35
	170,64	179,65	9,01	5,2
3	163,94	168,79	4,85	2,95
3	169,66	172,62	2,96	1,74
4	111,27	118,58	7,31	6,56
4	122,35	130,02	7,67	6,26
5	62,90	67,47	4,57	7,26
5	84,70	88,72	4,02	4,74

Үлгілердің құрылымында сіңдірілген су балқымасының тағы бір нәтижесінде ағаш түрлерінің өзіндік қасиетіне байланысты Теректе-97,67%, Жидеде-71,93%, Қараағаш-77,27%, Қаратал-52,24% болады.

Құрылымын нығайтып және тығыздау үшін ағашқа сіңдіруші балқыма терең енуіне жұмсақ және кеуекті құрылымдары көмектеседі, бұл Терек түрлері үшін ең жоғары түрлендірілген тиімділік болып табылады.

Яғни, мұнай қалдығы күкірт негізіндегі сіңіргіш құрамды жергілікті төмен сортты тұқымды сүректерді модифицирлеудің озық әдісі анықталды, ал мұндай сүректерден жасалған бұйымдардың аралық жөндеу мерзімін біршама төмендетуді, еңбек, материалдық және энергетикалық шығындарды қысқартуды, ағаш материалдарының ұзақ мерзімділігі мен сенімділігін арттыруды, ауыл шаруашылығына арналған құрылыс материалдарын жасауда жергілікті тұқымды төменгі сортты сүректерді қолдану мүмкіндігін қамтамасыз етеді.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТОЙ СТРУКТУРЫ КИСЛОТНОГО И ОСНОВНОГО ГИДРОГЕЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЦЕРИЯ

А.А. Утешева¹, А.Д. Жора², Ю.В. Гражулявичюс³, А.О. Косунов⁴, М.П. Копбаева⁴,
Т.К. Джумадилов²

¹АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан

²АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

⁴ТОО «Институт высоких технологий», Алматы, Казахстан

³Каунасский технологический университет, Каунас, Литва

jumadilov@mail.ru

Разделение редкоземельных и других элементов из промышленных растворов гидрометаллургии является одной из актуальных проблем. В настоящее время для извлечения и разделения редкоземельных и других элементов используют процессы экстракции и ионного обмена. Однако каждый из этих методов и технологии на их основе имеют свои недостатки. Одним из недостатков применения технологии ионного обмена является то, что ионообменные смолы предназначены для селективного извлечения лишь одного металла, в то время как сопутствующие ценные компоненты остаются в объеме продуктового раствора.

Поэтому особую актуальность представляют исследования, направленные на разработку таких сорбентов, которые давали бы возможность селективно извлекать сразу несколько ценных компонентов из технологических растворов.

Открытие в последние годы «эффекта высокой сорбции ионов интергелевыми и другими пространственно-сшитыми системами» открывают новые возможности для создания современных технологий разделения редкоземельных и других элементов.

Одним из преимуществ применения интергелевых систем в технологии извлечения и разделения редкоземельных и других элементов является то, что меняя условия взаимодействия гидрогелей в интергелевой системе и солевом растворе, можно выделить из промышленных растворов сразу несколько ценных компонентов.

В данной работе было изучено исследование сорбционной способности интергелевой системы на основе гидрогелей полиакриловой кислоты (гПАК) и поли-4-винилпиридина (гП4ВП) по отношению к ионам церия. Гидрогель ПАК был взят в набухшем состоянии, а гидрогель П4ВП – в сухом виде.

Для прогнозирования сорбционной активности интергелевой системы первоначально была изучена взаимная активация полимерного гидрогеля ПАК с П4ВП в водной среде. На основе полученных результатов было установлено, что при определенных условиях интергелевая система проявляет максимальную сорбционную активность к ионам. Область максимальной активации гидрогелей находится в пределах соотношений гПАК:гП4ВП=3:3 – 0:6.

Были рассчитаны степень извлечения ионов церия интергелевой системой ПАК:П4ВП, степень связывания полимерной цепи и эффективная динамическая обменная емкость интергелевой системы ПАК:П4ВП.

Полученные данные показывают, что степень извлечения ионов церия индивидуальными гидрогелями ПАК и П4ВП ниже по сравнению со степенью извлечения ионов церия гидрогелями ПАК и П4ВП в интергелевых парах интергелевой системы гПАК-гП4ВП. Так же полученные результаты подтверждает и рассчитанная степень связывания полимерной цепи. При соотношениях, когда в растворе присутствуют два гидрогеля (интергелевые пары), степень связывания выше, чем в случае, когда в растворе присутствует только поликислота или полиоснование.

Интергелевые пары обладают также более высокой эффективной динамической обменной емкостью по сравнению с индивидуальными гидрогелями. Столь существенное увеличение эффективной динамической обменной емкости связано с переходом полимерных гидрогелей в высокоионизованное состояние в результате их взаимной активации.

Таким образом, проведены исследования, направленные на изучение сорбционной способности интергелевой системы гПАК-гП4ВП по отношению к ионам церия. Установлено, что

максимальная степень сорбции и степень связывания у интергелевой системы гПАК-гП4ВП наблюдается в пределах соотношений гПАК:гП4ВП=3:3–0:6 при 24 часах дистанционного взаимодействия гидрогелей, при котором степень извлечения ионов церия интергелевой системой ПАК:П4ВП составляет 77,94%, степень связывания полимерной цепи – 3,35 % и эффективная динамическая обменная емкость – 4,03 ммоль/г.

При сопоставлении полученных данных по сорбции данной системы с исходным гидрогелем ПАК, максимальная сорбция у системы наблюдается при 4,5 ч. и составляет 23,94%. Сорбционная активность П4ВП не была учтена, так как его экспериментальные данные по сорбции были очень низкими.

На основании проведенных исследований следует, что можно разработать селективную к другим ионам интергелевую систему.

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФОСФАТОВ МАРГАНЦА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА-АЦЕТАТ МАРГАНЦА- ВОДА

Б.Х. Хазиханова

Атырауский университет нефти и газа имени Сафи Утебаева, г. Атырау

Ортофосфаты марганца широко используются как катализаторы, компоненты лазерных материалов, люминесцентных препаратов, удобрений и фосфатных стекол [1].

Фосфатообразование в системе $\text{MnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ изучены на основе карбоната марганца, фосфорной кислоты и воды. На диаграмме равновесия установлены ветви кристаллизации MnHPO_4 -гидрофосфата марганца и $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дигидрофосфата марганца [2, 3].

Данные по растворимости в водной системе, содержащей ацетат марганца и фосфорную кислоту, в литературе отсутствуют.

Цель работы: исследование процесса образования ортофосфатов марганца в системе ацетат марганца-фосфорная кислота-вода.

Для работы использован H_3PO_4 и $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «чистый». Изучение растворимости проведено в изотермических условиях (при 10, 20 и 30°C). Равновесие в системе устанавливалось через 6ч (10°), 5ч (20°) и 4ч (30°). Содержание фосфора определено объемным методом, марганца-гравиметрическим [4]. Выделенные твердые фазы идентифицировали методами химического анализа, а также дериватографическими, ИК спектроскопическими исследованиями.

Термографические исследования проведены на дериватографе фирмы МОМ-Будапешт. ИК спектры образцов снимали в таблетках с KBr на спектрофотометре UR-20 в интервале частот 450-4000 см^{-1} .

На основе экспериментальных данных показан разрез $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в четырехкомпонентной системе $\text{MnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, изображенной по Йенеке в виде развертки равносторонней трехгранной призмы, в основании которой отложены значения содержания MnO , P_2O_5 , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (мас%) в пересчете на сумму безводных оксидов, а на развертке боковой грани по стороне $\text{P}_2\text{O}_5-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ – водное число.

Из приведенных данных следует, что при увеличении концентрации фосфорной кислоты растворимость ацетата марганца уменьшается. Жидкая фаза при этом содержит (%): MnO – от 6,77 до 3,42, P_2O_5 – от 0 до 0,02 (10°); MnO – от 6,67 до 3,48, P_2O_5 – от 0,0152 до 0,0297% (20°); MnO – от 7,77 до 7,5, P_2O_5 – от 0,01 до 0,08% (30°); Растворимость компонентов соответствует кристаллизации ацетата марганца. В жидкой фазе, содержащей (%): MnO – от 3,41 до 2,11, P_2O_5 – от 0,03 до 0,04 (10°); MnO – от 3,9 и до 0,94% и P_2O_5 – от 9,98 до 25,30% (20°), MnO – от 6,10 до 1,54, P_2O_5 – от 0,09 до 0,98 (30°), - ацетат марганца начинает взаимодействовать с фосфорной кислотой с выделением в жидкую фазу 1,08 – 2,0 (10°), 7,66 -9,58 (20°) и 1,78 – 4,11% (30°) уксусной кислоты. Одновременно в твердую фазу кристаллизуется смесь $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В жидкой фазе при содержании (%): MnO – 1,66 до 2,29; P_2O_5 – от 0,06 до 16,81 (10°); MnO – 1,01 до 1,74; P_2O_5 – от 0,098 до 8,31 (20°); MnO – от 1,24 до 1,66, P_2O_5 – от 1,22 до 8,29 (30°) - ацетат марганца взаимодействует с фосфорной кислотой с выделением в жидкую фазу 5,86-42,36% уксусной кислоты. При этом в твердую фазу кристаллизуется $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

В жидкой фазе состава (%): MnO – 3,50, P_2O_5 – 21,86 (10°); MnO – 3,20, P_2O_5 – 18,86 (20°); MnO – 2,96, P_2O_5 – 12,76 (30°) -выделение уксусной кислоты достигает 43% и твердая фаза соответствует составу смеси $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В области кристаллизации жидкой фазы (%): MnO – от 1,77 до 0,64, P_2O_5 – 0,24,27 до 44,0% (10°); MnO – от 3,96 до 0,94, P_2O_5 – от 9,98 до 25,30% (20°); MnO – от 3,65 до 1,19, P_2O_5 – от 18,78 до 38,72 % (30°) – содержание уксусной кислоты возрастает до 54,45 -90 (10°), 53,47-94,67% (20°), 37,97 -86,17% (30°) и твердая фаза системы состоит из $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Изображен состав жидкой фазы, пересчитанный на сухие вещества. Диаграмма имеют отдельные линии, соответствующие компонентам растворимости и кристаллизации $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ход кривой водного числа идентичен линиям кристаллизации образующихся твердых фаз.

Химический анализ выделенных твердых фаз показывает следующее:

Найдено (%): MnO 34,56, P_2O_5 34,60, H_2O 30,84.

$\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено (%): MnO 34,63, P_2O_5 34,63, H_2O 30,74.

Найдено (%): MnO 24,89, P_2O_5 49,80, H_2O 25,31.

$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено (%): MnO 24,91, P_2O_5 49,82, H_2O 25,27.

ИК спектре поглощения твердой фазы имеются слабые полосы поглощения в области 510, 550, 580 см^{-1} и сильные полосы поглощения в области 890, 1010, 1050, 1146, 1230 см^{-1} . Полосы поглощения 510, 550, 580, 1230 см^{-1} . Полосы поглощения 510, 550, 580, 1230 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям иона HPO_4^{2-} , полосы 890, 1010, 1146 см^{-1} – к валентным колебаниям иона HPO_4^{2-} . Присутствие широкой полосы в области 2400, 3400 см^{-1} с одновременным появлением поглощения в области 1640, 1690 см^{-1} определяется молекулярной водой.

В спектре твердой фазы появляется сильная полоса поглощения в области низких частот 525 см^{-1} , слабая полоса 545 см^{-1} и сильные полосы поглощения 900, 960, 1050, 1150, 1240 см^{-1} . Полосы 525, 545 и 1240 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям иона H_2PO_4^- , полосы 960, 1150 см^{-1} – валентным колебаниям иона H_2PO_4^- . Присутствие широкой полосы в области 2400, 3000, 3400 см^{-1} с одновременным появлением полосы поглощения в области 1640 см^{-1} определяется молекулярной водой. Полученные спектры исследуемых соединений аналогичны известным спектрам $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5].

Согласно ДТА $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеется один эндотермический эффект при 140°, соответствующий дегидратации $3\text{H}_2\text{O}$. Оставшееся количество 0,5 H_2O удаляется в широком интервале температур (145-520°). Экзотермический эффект при 562° соответствует конденсации MnHPO_4 в дифосфат $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Убыль массы $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составляет 30,73% (теоретически 30,74%).

По данным ДТА удаление воды при дегидратации $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит в три стадии: 1 моль H_2O (80 -175°), 1,5 моля H_2O (175 – 230°), при 230-400° выделяется свободная фосфорная кислота с одновременной потерей 1,5 моля H_2O . В интервале температур 500-900° фосфат марганца переходит в дифосфат $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; последний плавится при 984°. Убыль массы $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет 25,3% (теоретически-25,26%).

Результаты исследования подтверждают возможность получения гидрофосфата марганца (II) путем взаимодействия ацетата марганца с фосфорной кислотой при 10, 20 и 30°.

Приведены примеры упрощенного и ускоренного процесса, увеличение выхода и чистоты целевого продукта.

Пример эффективного метода синтеза гидрофосфата марганца (II).

Тетрагидрат ацетата марганца обрабатывают 45-48%-ной ортофосфорной кислотой при соотношении (2,29-2,44):1 соответственно, в течение 10-20 мин и температуре 10-30°C. Затем осадок целевого продукта отфильтровывают и сушат.

В известном методе продолжительность процесса образования гидрофосфата марганца составляет 48-96 ч чистота продукта гидрофосфата марганца 99-99,5%, содержание карбоната марганца в продукте 0,5-1%. Выход составляет в известном методе 60-70% [2, 3].

Таким образом, предложенный метод синтеза гидрофосфата марганца на основе взаимодействия ацетата марганца и фосфорной кислоты позволяет упростить и уменьшить продолжительность процесса до 15-20 мин, повысить выход продукта до 97,78-99,96% и его чистоту до 100%.

Литература

1. Дзюба Е.Д., Печковский В.В. // Журн. неорган. химии. 1982. Т.27. № 8. С. 1939.
2. Таперова А.А., Исаева М.М. // Журн. прикл. химии. 1949. Т. 22. № 2. С 342.
3. Голощапов М.В., Мартыненко Б.В. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 5. С.1357-1359.
4. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. Л.: Госхимиздат, 1959. 1055 с.
5. Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов.

Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. 153 с.

ОЦЕНКА СОРБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Шораева К.А., Масалимова Б.К., Садыков В.А.

¹ Таразский государственный университет имени М.Х. Дулати, Taraz, Kazakhstan

² Институт катализа имени Г.К. Бореского СО РАН, Новосибирск, Россия
k.a.shorayeva@mail.ru

Аннотация

Синтезированы Al-, Zr-, Al/Zr-модифицированные монтмориллонитовые и каолининовые глины Казахстанских месторождений. Изучены физико-химические свойства модифицированных глин методами ИК-спектра, БЭТ, РФА и элементного анализа. Впервые рассмотрены и оценены их сорбирующие свойства в качестве сорбента при выделении нуклеиновых кислот.

Ключевые слова: столбчатые глины, сорбенты, выделение нуклеиновых кислот

Введение

Рациональное использование природных ресурсов имеет особое значение. И с этой точки зрения синтез новых экологически безопасных сорбентов на основе природных глин вызывает большой интерес.

Сорбционные методы очистки веществ нашли широкое применение при подготовке образцов в химическом анализе на различных стадиях химических производств и т.д. Одним из важнейших способов очистки веществ является твердофазная экстракция [1], к числу которых относятся методы выделения нуклеиновых кислот (НК), основанные на связывании НК с сорбирующими носителями.

Известны силикатные [2, 3], нитроцеллюлозные [4], нанокompозитные [5] сорбенты для выделения НК. Однако для получения подобных сорбентов часто используют довольно сложные методы синтеза (синтез в обратных мицеллах, распылительный пиролиз, гидротермальный синтез), что значительно усложняет их производство [5]. А также импортные сорбенты обладают высокой стоимостью. Одним из возможных решений данной задачи является использование природных модифицированных глин Казахстанских месторождений при выделении нуклеиновых кислот, а также замещение дорогих импортных сорбентов отечественными доступными по цене аналогами.

Таким образом целью данной работы является синтез и модификация природных глин казахстанских месторождений, оценка их адсорбирующих свойств при выделении нуклеиновых кислот.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования были выбраны природные монтмориллонитовые и каолининовые глины Казахстанских месторождений. В работе были использованы свежеприготовленные растворы хлоридов кальция, бария, алюминия и циркония, а также 0,2 М раствор едкого натрия и калия, дистиллированная вода.

Для проведения модификации глин были взяты 10% суспензии глин, содержащие частицы менее 2 мкм. Работа была проведена согласно методики предложенной Кузнецовой Т.Г., Садыковым В.А. и др. [6]. Физико-химические свойства синтезированных модифицированных глин были изучены методами БЭТ (Бронауэра-Эммета-Теллера), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и элементного анализа. Их адсорбционные свойства изучены и оценены в параллельном сравнении с коммерческими наборами при выделении НК вируса гриппа птиц.

Результаты и обсуждение

Основными важными химическими свойствами при синтезе модифицированных глин считается химическая и структурная стабильность частиц глин и большая удельная поверхность по сравнению с исходным. В ходе синтеза модифицированных глин были оптимизированы химический состав монтмориллонитовой и каолининовой глины, определены количество и концентрация активных компонентов, изучены влияние времени, pH и температуры на свойства

глинистых суспензии. Изучено влияние химического состава, морфологии и удельной поверхности модифицированных глин на их сорбционные свойства.

Впервые оценена эффективность выделения НК вируса гриппа птиц с помощью 1) синтезированной нами модифицированной глины, 2) коммерческого набора на основе силикагеля (SiO_2), 3) а также классическим методом органической экстракции. Показано, что методы на основе сорбции НК полностью избавляют от остатков белковых примесей по сравнению методом органической экстракции. При этом наибольшие концентрации и более чистые НК получены при использовании модифицированной глины и коммерческого набора на основе силикагеля.

Таким образом, учитывая стоимость импортных дорогостоящих сорбентов при молекулярно-генетическом анализе более целесообразно использовать ничем не уступающую по сорбирующим свойствам аналога – модифицированных природных глин Казахстанских месторождений.

Заклучение

Оценена адсорбционные свойства сорбентов на основе сорбирующих модифицированных глин Казахстанских месторождений. Показаны эффективности их использования при выделении нуклеиновых кислот. Рекомендуемый метод позволит решить следующие задачи: экономические – замещение дорогих импортных сорбентов отечественными доступными по цене аналогами и экологические – рациональное использование отечественных безопасных сорбентов на основе природных глин.

Литература

1. Сыромятников М.Ю., Лопатин А.В., Кокина А.В., Сальников А.В., Попов В.Н. Сравнительная характеристика сорбционных способов выделения бактериальной и грибковой ДНК из пыли // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т.16. – №2. – Стр. 251-57.
2. Cady N.C., Stelick S., Batt C.A. Nucleic acid purification using microfabricated silicon structures // *Biosens. Bioelectron.* – 2003. – V. 19. – P. 59–66.
3. Melzaka K.A., Sherwooda C.S., Turnerb R.F.B., Haynes C.A. Driving Forces for DNA Adsorption to Silica in Perchlorate Solutions // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1996. – V. 181(2) – P. 635–44.
4. Kendall D., Lye G.J., Levy M.S. Purification of plasmid DNA by an integrated operation comprising tangential flow filtration and nitrocellulose adsorption // *Biotechnology and Bioengineering.* – 2002, –V. 79. – №7, – P. 816-22.
5. Натаров В.О., Котиков Д.А., Сурвило В.Л., Паньков В.В., Перчик А.В, Попова А.В. Магнитные сорбенты на основе нанокомпозитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ для выделения и очистки ДНК/РНК // Свиридовские чтения: – 2015. – Вып.11. – Минск.
6. Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Сорокина Т.П., Доронин В.П., Аликина Г.М., Бунина Р.В., Матышак В.А., Конин Г.А., Розовский А.Я., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф., РОСС Джулиан Катализатор, носитель катализатора, способ их приготовления (варианты) и способ очистки отходящих газов от оксидов азота // Патент РФ 2199389. Дата публикации: 27.02.2003 г.

ВКЛАД БЕРЕМЖАНОВА БАТЫРБЕКА АХМЕТОВИЧА В РАЗВИТИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ КАЗАХСТАНА

С.М. Романова

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

Имя Батырбека Ахметовича Беремжанова останется в истории нашей страны, стран СНГ и мира в силу не только позитивных личностных качеств, но и значительного научного вклада, внесенного в химическую науку и образование.

Разносторонние комплексные исследования в различных областях химии и смежных с химией наук (гидрохимия, экология, химическая технология неорганических веществ и материалов, неорганическая химия, аналитическая химия, коллоидная химия, химия редкоземельных элементов, химия природных и высокомолекулярных соединений и др.), начатые им еще в 50-х годах прошлого столетия, продолжают его многочисленными учениками в настоящее время.

Мне посчастливилось работать под его чутким руководством при выполнении своей кандидатской диссертации на тему «Гидрохимия рисовых оросительных систем в бассейне р.Или». Часто собирались вместе с доцентом Ибрагимовой Маргаритой Арсеньевной и обсуждали вначале цель и задачи предстоящего исследования, а в дальнейшем – и сам ход полевых и лабораторных работ. Результатами Батырбек Ахметович интересовался лично: заботился не только о получении нами первичных данных, но и о безопасности работ на водных источниках, нашем питании и отдыхе в поле. Много труда он вложил в нас, обучая правилам написания научных тезисов, статей, докладов. Помню, как я впервые принесла Батырбеку Ахметовичу показать рисунки изменения концентрации отдельных компонентов в воде р.Или и коллекторов в годичном цикле, выполненные разноцветными карандашами на миллиметровой бумаге (в то время мы так и рисовали графики). Он внимательно посмотрел и сказал: «Большую работу ты выполнила и трудную, молодец. Но вот эти рисунки надо бы подрасчесать». Я смутилась. Он добавил: «Кое-какие точки вылетели из графиков, надо перепроверить». И действительно, перепроверив расчеты, я обнаружила ошибку. И этого мне было достаточно, чтобы запомнить на всю жизнь!

Фактически я являлась последней ученицей великого ученого при его жизни (до марта 1985г.). Он успел проверить рукопись моей кандидатской диссертации и сделать несколько замечаний по улучшению содержания работы. В свое время Батырбек Ахметович мечтал, чтобы по гидрохимии (специальностям 11.00.10 (РФ) или 25.00.27 (РК) была защищена докторская диссертация [1], издана монография по природным водам Казахстана [2-4] и создана кафедра на базе нашего химического факультета. Две первые мечты его выполнены.

Кратко остановлюсь на вкладе Б.А. Беремжанова в развитие гидрохимической науки Казахстана. Им разработаны основные положения теории континентального солеобразования (для условий Казахстана) на основе исследования воды озер Балхаш, Алаколь, Сасыкколь, более 100 соляных озер, 15 рек и 39 притоков. Результаты работ были обобщены в его докторской диссертации на тему «Физико-химия процессов образования солей Прибалхашья и их использование». В дальнейшем он руководит работами, имеющими прямое отношение к использованию природных вод в различных областях народного хозяйства страны – орошению на рисовых полях в низовье рек Или и Сырдарья, систем орошения в нескольких областях Казахстана, созданию искусственных водохранилищ на реках (Иртыш, Тобол, Ишим, Или) и водохранилищ-охладителей ГРЭС в ложах промытых соляных озер. В результате проведенных исследований разработаны и внедрены в производство практические рекомендации по применению воды рек, озер и водохранилищ с конкретным экономическим эффектом.

Дальнейшие исследования бессточных водоемов Казахстана позволили разработать и обосновать эколого-географическую концепцию оценки воздействия антропогенных факторов на гидрохимический режим и качество воды естественных и искусственных внутриконтинентальных водоемов аридной зоны. Впервые рассмотрена совокупность географических объектов - внутриконтинентальных бессточных водоемов аридной зоны суши. Выявлены их отличительные особенности, свойственные только этим водоемам: а) морфометрические (мелководность, изрезанность береговой линии); б) гидродинамические (ветровые волны, отсутствие вертикальной

стратификации температуры и компонентов химического состава); в) гидрохимические (осаждение солей при малой минерализации); г) гидробиологические (развитие и отмирание биоценоза практически два раза в год). В этом плане на концептуальном уровне выявлены основные факторы и процессы, обуславливающие формирование химического состава воды озера Балхаш в современный и многолетний периоды; показаны отличительные особенности гидрохимии водоемов аридных и гумидных зон; выявлено несоответствие увеличения содержания главных ионов росту минерализации по длине озера Балхаш; объяснены характерные процессы метаморфизации химического состава, приводящие к карбонатообразованию и сохранению солей на дне водоема, что вызывает некоторое опреснение водных масс.

Лабораторными исследованиями испарения, охлаждения и вымораживания воды оз.Балхаш уточнен и дополнен порядок осаждения карбонатов щелочно-земельных металлов. Неравномерное распределение более 20 компонентов химического состава воды оз.Балхаш зависит как от природных, так и антропогенных факторов: сорбционных, физико-химических, биохимических, внутриводоемных процессов, а также от морфометрических особенностей и климатических характеристик (мелководность, интенсивное ветровое перемешивание, прогреваемость, насыщение воды кислородом и коллоидно-глинистыми веществами). Определены факторы, обуславливающие миграцию растворенных веществ из воды в донные отложения и обратно. Такие же закономерности внутриводоемных процессов потом выявлены для водоемов-охладителей ГРЭС, что объясняется их общими морфометрическими (мелководность) и климатическими (ветер, континентальность) особенностями. Доказана исключительная самоочищающая способность воды аридных водоемов.

Получены уникальные данные о закономерностях формирования гидрохимического режима эксплуатируемых водохранилищ-охладителей Экибастузских ГРЭС-1, 2 (созданных на основе соляных озер Жанкельды и Шандаксор) и водоема-охладителя проектируемой Южно-Казахстанской ГРЭС (в западном заливе оз.Балхаш). Установлено, что в начальный период становления этих водоемов главную роль играет диффузия солей из затопленного ложа и физико-химические процессы в системе «вода – донные отложения». В дальнейшем первостепенную роль выполняют внутриводоемные процессы с участием и биоты, как в оз. Балхаш, а также режим эксплуатации ГРЭС и водоемов. В результате проведения лабораторно-полевых исследований выведена формула расчета скорости диффузии легкорастворимых минеральных солей из донных отложений и почв береговой зоны бессточных озер в воду водохранилищ.

Показано, что основные элементы экосистемы Прибалхашья и Прииртишья (вода, ил, донные отложения, почвы, атмосферные осадки, грунтовые воды, растения) загрязнены токсикантами, в том числе тяжелыми металлами. Причем уровень загрязнения донных отложений водоемов приближается к таковому для водоемов промышленных зон. Дана оценка накипеобразующим свойствам воды водоемов-охладителей и рекомендован ряд мер борьбы с этим неблагоприятным явлением.

В последние годы проводятся исследования гидрохимической и гидробиологической оценки экосистем высокогорных озер Казахстана в климатическом градиенте.

Таким образом, идеи, заложенные Беремжановым Б.А. по развитию гидрохимической науки, успешно осуществляются его последователями не только в лабораториях факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби, но и в других ВУЗах Казахстана, России, Киргизии.

Литература

1. Романова С.М. Антропогенная трансформация гидрохимического режима и качества вод бессточных водоемов Казахстана (автореф. дисс.доктора геогр. наук. 25.00.27-гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия).- Алматы: «СВ-ПРИНТ», 2006. – 40с.
2. Романова С.М., Казангапова Н.Б. Озеро Балхаш – уникальная гидроэкологическая система.- Алматы: Школа 21 века, 2003. -176 с.
3. Бессточные водоемы Казахстана. Том1. Гидрохимический режим. (2008), Том 2 (2012).- Алматы: Қазақ университеті.
4. Достай Ж.Д., Турсунов Э.А., Романова С.М. Водные ресурсы Казахстана: оценка, прогноз, управление. Том VII. Ресурсы речного стока Казахстана. Книга 3. Качество поверхностных вод Казахстана и вопросы международного водodelения. - Алматы: Институт географии МОН РК, 2012.- 216 с.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС ВКЛЮЧЕНИЯ
1-МЕТИЛ-4-(3-(НАФТИЛ-1-ОКСИ)ПРОП-1-ИНИЛ)ПИПЕРИДИН-4-ОЛА В
СУЛЬФОТИРОВАННЫЙ АРАБИНОГАЛАКТАН**

И.Н. Ануарбекова¹, Е.С. Сычева¹, А.Т. Утеулиева², М.С. Муканова¹, Т.М. Сейлханов³

¹*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,
Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Уалиханова, 106,
e-mail: chem_mukan@mail.ru*

²*Алматинский областной колледж инновационных технологий в сфере сервиса и питания,
050012, г. Алматы, пр. Райымбека 480 "А"*

³*Кокшетауский государственный университет им. Ш.Уалиханова,
020000, г. Кокшетау, ул. Абая, 76*

На протяжении многих лет в лаборатории химии физиологически активных соединений Института химических наук им. А.Б. Бектурова проводятся фундаментальные и прикладные исследования по созданию новых высокоэффективных и экологически безопасных регуляторов роста растений [1,2].

Ранее в нашей лаборатории были разработаны супрамолекулярные комплексы арабиногалактана (АГ) и циклодекстрина (ЦД) с 1-метил-4-(3-(нафталил-1-окси)проп-1-инил)-пиперидин-4-олом - препаратом «Акпинол-альфа» (КН-2). Осуществлен лабораторный скрининг биологической активности нового комплекса АГ/КН-2 на фасоли, пшенице, ячмене и винограде. Испытания показали повышение приживаемости трудноукореняемых сортов винограда на 46% и на 4%, а также увеличение корнеобразования на 38,5% и 12,5% по сравнению с контролем и стандартом (КН-2), соответственно [3].

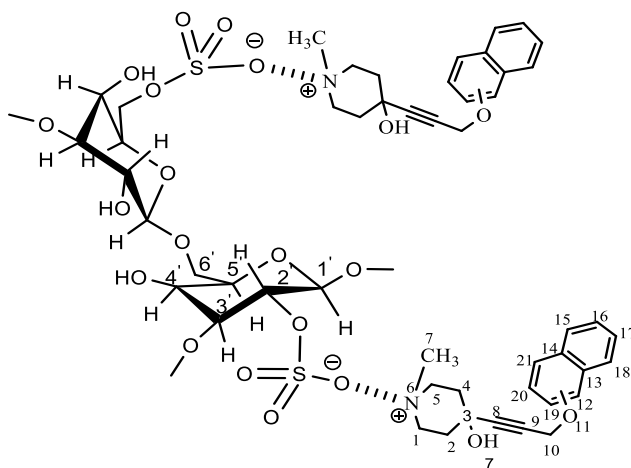
В продолжение наших исследований разработан синтез супрамолекулярного комплекса включения 1-метил-4-(3-(нафтил-1-окси)проп-1-инил)пиперидин-4-ола в сульфатированный арабиногалактан (АГ-SO₃H). Разработаны оптимальные условия взаимодействия препарата КН-2 с АГ-SO₃H, подбирая массовые соотношения исходных реагентов, растворители и продолжительность проведения реакции.

Установлено, что синтез комплекса включения субстрата с АГ-SO₃H с наибольшим выходом протекает при массовом соотношении исходных реагентов 1:1, в среде смеси ацетона и воды, при температуре 35-45 °С и продолжительности реакции в течение 2-4 часов. После окончания реакции полученный комплекс КН-2/АГ-SO₃H осаждают ацетоном или спиртом, после чего выпавший осадок отфильтровывают и сушат в вакууме.

При супрамолекулярной сборке молекулы субстрата внедряются между длинными полисахаридными цепями сульфатированного арабиногалактана, формируя супрамолекулярный комплекс, который обладает более высокой растворимостью в воде по сравнению с исходным 1-метил-4-(3-(нафтил-1-окси)проп-1-инил)пиперидин-4-олом.

Методами ЯМР ¹H и ¹³C и сканирующей электронной микроскопии исследовано строение комплекса включения 1-метил-4-(3-(нафтил-1-окси)проп-1-инил)пиперидин-4-ола в сульфатированный арабиногалактан. Ниже представлен фрагмент предположительной структуры комплекса включения 1-метил-4-(3-(нафтил-1-окси)проп-1-инил)пиперидин-4-ола в АГ-SO₃H.

В спектре ЯМР ¹H супрамолекулярного комплекса КН-2/АГ-SO₃H в области сильного поля δ 2,04 м.д. проявляется синглет, который соответствует протонам N-метильного радикала. В области δ 1,68-1,75 и 2,08-2,26 м.д. наблюдается резонирование аксиальных и экваториальных протонов Н-1 и Н-5, Н-2 и Н-4 эквивалентных СН₂-групп пиперидиновой системы, при этом сигналы Н_а располагаются в более сильном поле, чем сигналы Н_б. Синглетный сигнал с химическим сдвигом δ 5,02 м.д. принадлежит протонам вторичного атома углерода С-10. В слабopольной области спектра проявляются химические сдвиги протонов конденсированных бензольных ядер. Протоны Н-19, Н-15 и Н-18 в виде дублетов резонируют в области δ 7,05, 7,83 и 8,09 м.д., соответственно. В диапазоне от 7,38 до 7,49 м.д. наблюдается перекрывание триплетных сигналов Н-16, Н-17, Н-20 и Н-21.



Для интерпретации спектров ЯМР АГ-SO₃H в качестве элементарного звена был выбран сульфозамещенный фрагмент -β-галактопираноза. В спектре ПМР комплекса протоны метиновых и метиленовых групп галактопиранозного звена АГ-SO₃H резонируют в области сильного поля. Сигналы протонов третичных атомов C-2, C-3 и C-5 расположены в области δ 3,22, 3,58 и 3,52 м.д., соответственно. Протоны Н-6 резонирует в области δ 3,70 м.д. Сигналы протонов Н-1 и Н-4 идентифицировать не удалось.

В спектре ЯМР ¹³C сигналы эквивалентных атомов C-1 и C-5, C-2 и C-6 пиперидинового кольца молекулы-гостя расположены в области δ 39,46 и 51,48 м.д., соответственно. Химический сдвиг в области δ 44,89 м.д. отнесен к метильному радикалу. Вторичный атом углерода C-10 резонирует в области δ 56,78 м.д. В более слабом поле δ 91,59 и 79,41 м.д. резонируют sp-гибридизированные атомы C-8 и C-9.

В области слабого поля резонируют атомы системы конденсированных бензольных ядер. Для атомов углерода метиновых групп характерны следующие значения химических сдвигов: δ(C-19)=106,98 м.д.; δ(C-21)=121,23 м.д.; δ(C-18)=121,93 м.д.; δ(C-20)=125,54 м.д.; δ(C-17)=125,94 м.д.; δ(C-16)=126,56 м.д.; δ(C-15)=126,96 м.д. Четвертичные атомы углерода C-12, C-13 и C-14 резонируют в области δ 153,24, 125,54 и δ 134,60 м.д., соответственно.

Для атомов углерода C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 и C-6 элементарного звена АГ характерно резонирование в области δ 100,01; 68,55; 70,00; 63,91; 69,16 и δ 60,79 м.д.

Анализ спектральных данных показал, что наибольшему смещению подвержены сигналы протонов Н-3 и Н-6 галактопиранозного звена АГ-SO₃H, что обусловлено участием их в процессе комплексообразования. Для большинства протонов молекулы КН-2 также характерна разница в значениях химических сдвигов (Δδ=0-0,13 м.д.), что свидетельствует об образовании супрамолекулярного комплекса включения КН-2/АГ-SO₃H.

Таким образом, синтезирован новый супрамолекулярный комплекс, перспективный в качестве препарата с низкой токсичностью, высокой биоусвояемостью и биоразлагаемостью для применения в фармацевтической и сельскохозяйственной практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК в рамках программы целевого финансирования № BR05234667 «Физико-химические основы создания неорганических, органических, полимерных соединений, систем и материалов с заданными свойствами».

Литература

- 1 Ержанов К.Б., Визер С.А., Сычева Е.С. Создание инновационных регуляторов роста растений широкого спектра действия. - Алматы, 2017. – 158 с.
- 2 Визер С.А., Акимбаева Н.О., Ержанов К.Б. Регуляторы роста растений, созданные в лаборатории химии физиологически активных соединений Института химических наук им. А.Б. Бектурова // Химический журнал Казахстана. – 2016, № 4. – С. 10-45.
- 3 Султанова З.К., Сычева Е.С., Казыбаева С.Ж., Никольский М.А. Испытание регуляторов роста растений при выращивании саженцев винограда в условиях Республики Казахстана и Российской Федерации / Научные труды СКЗНИИСиВ – Россия, Краснодар, 2016. – Т.11. – С 94-98.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ РИСОВОЙ СОЛОМЫ И НЕФТЕШЛАМА

Н.О. Аппазов¹, Б.М. Базарбаев¹, Р.У. Жаппарбергенов¹, Б.М. Диярова², А.Т. Шурагазиева¹,
Н.И. Акылбеков¹

¹Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата,
120014, ул. Айтеке би, 29А, г. Кызылорда;

²Казахский национальный женский педагогический университет,
090000, улица Айтеке би, 99, г. Алматы

Активированный уголь находит широкое практическое применение в очистке воздуха и газов, в обесцвечивании и очистки жидкостей и растворов, в водоподготовке, в качестве катализаторов и носителей катализаторов, в медицине, в табачном производстве и т.д. [1].

Авторами [2] получен активированный уголь из спексокса на основе каменного угля марки «Д» Шубаркольского месторождения, который предварительно измельчают до фракции 1,5-4 мм, а активацию проводят при температуре 850-950°C. Известен способ получения активированного угля из рисовой шелухи. Карбонизацию рисовой шелухи проводят при температуре 350-400°C в течение 60 мин, активацию полученного углеродного материала проводят углекислым газом при температуре 850-900°C в течение 180 мин [3].

Ранее нами был получен активированный уголь из рисовой соломы и шелухи [4], а также из рисовой шелухи и нефтешлама [5].

При проведении со-термолиза используются многокомпонентные смеси или композиты, различных по своей природе органических материалов с целью получения синергизма термолиза компонентов и, соответственно, улучшения выхода и селективности вторичных продуктов. Процессы со-карбонизации смесей техногенного сырья и природных углеродных материалов с целью получения твердых пористых сорбентов относительно новая и малоизученная область применения со-термолиза к задачам переработки органического сырья.

Со-термолиз рисовой соломы и нефтешлама проводили в трубчатой печи, изготовленной из нержавеющей стали с высотой 250 мм и внутренним диаметром 25 мм. В печь помещают смесь из 9 г рисовой соломы и 1 г нефтешлама, карбонизацию проводили при температурах 350-500°C, активацию карбонизата проводили водяным паром при температуре 750-900°C. Выход и физико-химические параметры полученного активированного угля показаны в таблице.

Таблица – Со-термолиз рисовой соломы и нефтешлама

Наименование показателя	Результаты экспериментальных исследований										
Температура карбонизации, °C	500	350	400	450	500	500	500	500	500	500	500
Продолжительность карбонизации, мин	100	100	100	100	100	100	50	150	100	100	100
Выход карбонизата, мас. %	31,1	32,5	31,6	30,8	31,1	31,1	31,6	27,9	31,1	31,1	31,1
Температура активации карбонизата, °C	850	800	800	800	750	900	850	850	850	850	850
Соотношение вода:карбонизат	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	3:1	4:1	1:1
Выход активированного угля, мас. %	22,1	25,2	24,6	27,3	28,3	24,0	22,4	20,0	25,3	25,0	29,0
Адсорбционная активность по йоду, %	94,03	60,97	51,84	49,29	73,34	92,71	45,58	42,24	31,75	35,56	30,47
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	2,12	1,43	1,99	0,98	1,93	1,35	0,94	1,51	1,09	1,13	2,20

Продолжение таблицы

Массовая доля влаги, %	0,06	0,52	0,85	0,41	0,58	1,26	7,20	0,32	1,68	1,09	2,33
Насыпная плотность, г/дм ³	144,7	154,0	142,4	141,9	143,2	168,0	167,3	149,9	117,7	124,3	114,9

По результатам экспериментальных исследований, полученный продукт при совместной переработке рисовой соломы и нефтешлама в соотношениях 9:1, при температуре карбонизации 500°C с продолжительностью 100 мин, при температуре активации 850°C в соотношении вода:карбонизат = 2:1 (самый оптимальный), соответствует активированным углям марки БАУ-МФ, БАУ-А и БАУ-Ац (ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый).

Работа выполнена при поддержке Комитета науки МОН РК за счет грантового финансирования АР05134356.

Литература

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. - 216 с.
2. Наурызбаев М.К., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Акбаев Т.А., Ким С.П., Коршенко В.С. Патент на полезную модель №1459. Способ получения активированного угля. Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 16.05.2016. -№5.
3. Мансуров З.А., Акназаров С.Х., Бийсенбаев М.А., Тулейбаева А.С., Нуралы А.М., Бексейтова К.С., Павлюков А.В.. Патент на полезную модель №2348. Энтеросорбент. Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 15.09.2017. -№17.
4. Аппазов Н.О., Жусупбек У.А., Турманов Р.А., Любчик С.Б., Любчик А.И., Любчик С.И., Лыгина О.С., Байназарова С.Р., Базарбаев Б.М. Патент на полезную модель №3892. Способ получения активированного угля из рисовой соломы и шелухи. Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 19.04.2019. -№16.
5. Аппазов Н.О., Турманов Р.А., Байназарова С.Р., Диярова Б.М., Шурагазиева А.Т., Джиембаев Б.Ж., Лыгина О.С., Любчик А.И., Курманбаев Р.Х. Патент на полезную модель №3821. Способ получения активированного угля из рисовой шелухи и нефтешлама. Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 05.04.2019. -№14.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РАСТЕНИЯ КУРЧАВКА ПРУТЬЕВИДНАЯ (ATRAPHAXIS VIRGATA)**Д.К. Асканова, А.К. Умбетова, К.Т. Абидкулова, Г.Ш. Бурашева**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Казахстан, г.Алматы
d.askanova@mail.ru*

Постоянное воздействие техногенного загрязнения характеризуется накоплением токсических веществ в виде минеральной примеси в растениях, используемых в качестве лекарственного растительного сырья. Изучение минерального состава любого растительного сырья является обязательным критерием в его дальнейшем использовании. Значения микроэлементов в обмене веществ растений необходимо для выявления новых возможностей управления их продуктивностью, поскольку микроэлементы могут выступать как специфические и как неспецифические регуляторы обмена веществ. Также микроэлементный состав связан с некоторыми группами физиологически активными соединениями. Исследованиями установлена взаимосвязь между содержанием в почве некоторых химических элементов и продуцированием растениями отдельных групп биологически активных веществ. Так, растения, продуцирующие сердечные гликозиды, избирательно поглощают Mn, Mo, Cr; алкалоиды Cu, Mn, Co; сапонины Mo, V, Cu; терпеноиды Mn; кумарины, флавоноиды и антраценпроизводные Cu; витамины Mn, Cu; полисахариды Mn, Cr, углеводы Zn, дубильные вещества Mn, Cu, Cr. Кроме того их содержание также зависит от геохимии окружающей среды.

В качестве объекта исследования была выбрана надземная часть растения рода *Atraphaxis virgata* семейства *Polygonaceae* собранное в период цветения с соблюдением санитарных требований и требований Государственной Фармакопей РК, в районе Баканас, Алматинская область. Особенностью использования данного растения представляется тем что оно относится к галофильной растительности, т.е. растения способные произрастать на засоленных почвах. Количественное содержание микро- и макроэлементов определяли из зольных остатков, полученных по следующей методике.

Около 1 г препарата или 3-5 г измельченного лекарственного растительного сырья (точная навеска) помещают в предварительно прокаленный и точно взвешенный фарфоровый, кварцевый или платиновый тигель, равномерно распределяя вещество по дну тигля.

Затем тигель осторожно нагревают, давая сначала веществу сгореть или улетучиться при возможно более низкой температуре. Сжигание оставшихся частиц угля надо тоже вести при возможно более низкой температуре; после того как уголь сгорит почти полностью, увеличивают пламя. При неполном сгорании частиц угля остаток охлаждают, смачивают водой или насыщенным раствором аммония нитрата, выпаривают на водяной бане и остаток прокалывают. В случае необходимости такую операцию повторяют несколько раз.

Прокаливание ведут при слабом красном калении (около 500°C) до постоянной массы, избегая сплавления золы и спекания со стенками тигля. По окончании прокалывания тигель охлаждают в эксикаторе и затем, получившуюся золу, сжигают ещё раз при 600°C до получения равномерного серого окраса.

Если результат не достигнут, остаток растворить в концентрированной азотной кислоте, после чего нагревают на плитке удаляя азотную кислоту и затем в муфеле при 400°C в течений 30 мин.

Окончательно осадок растворяют в 5 мл HNO₃ (1:1) при нагревании. Получившийся раствор необходимо прогреть на плитке до влажных солей. Результат растворяют в 10-15 мл 1н HCl или 1н HNO₃ и переносят в мерную колбу на 25мл, доводят объём до метки.

Параллельно проводят холостой опыт, заключающийся в том, что готовится раствор той же концентраций из той же кислоты с применением той же посуды.

Затем готовые образцы были переданы в Центр физико-химических методов исследования и анализа для определения минерального состава методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе «ASSIN» фирмы «Карл Цейс».

Данные о качественном и количественном составе представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Количественное содержание микроэлементов в надземной части *A.virgata*

Элемент	Zn	Cu	Pb	Cd	Fe	Ni
Содержание, %	0,0013	0,00036	0,00062	0,00002	3,392	0,00035
	Mn	K	Na	Ca	Mg	
	0,00288	0,594	1,566	1,9215	0,344	

Таблица 2 - Количественное содержание макроэлементов в надземной части *A.virgata*

Элемент	Mg	K	Na	Ca
Содержание, %	0,344	0,594	1,566	1,9215

Из представленных данных в таблицах 1 и 2, можно сделать вывод что доминирующими макроэлементами в надземной части курчавки прутьевидной является: Mg, K, Na, Ca а доминирующим микроэлементом является Fe. Накопление тяжелых веществ как Cd и Pb не превышает нормы. Полученные результаты, согласуются с общей закономерностью, согласно которой минеральный состав сказывается на накоплении определенных групп биологически активных соединений.

В настоящее время, необходимыми для жизнедеятельности, признаны 14 микроэлементов: железо, медь, марганец, цинк, кобальт, йод, фтор, молибден, ванадий, никель, стронций, кремний и селен. Они повышают активность ферментов, катализируют биохимические процессы, способствуют синтезу углеводов, белков и витаминов, а также участвуют в обмене веществ.

THERMO-CATALYTIC RECYCLING PROCESSING OF POLYMER WASTE OVER CATALYSTS BASED ON MODIFIED NATURAL ZEOLITES

F. Zh. Akhmetova, L. R. Sassykova, Zh. Kh. Tashmukhambetova, Y. A. Aubakirov, N. M. Tilla

al-Farabi Kazakh national university
furuza.92@mail.ru

At present, the state of research in the field of hydrogenation catalytic processing of waste solid fuels and polymeric materials determines the need for additional searches to expand the range of technologies and catalysts [1-3]. A promising direction in this area is the search for new catalysts based on available natural zeolites of the Republic of Kazakhstan, modified by various additives.

Thermochemical processing is the transformation of high-molecular structures of waste plastics into smaller molecules, that is, from solid polymer to liquid or gas, which are suitable for use as a raw material for the production of new petroleum products and plastics. So, for example, the thermochemical conversion is used for biomass processing, which includes a hydrothermal process, gasification, pyrolysis, hydrolysis into sugar. Of particular note is pyrolysis, the process of thermal depolymerization of biomass in the absence of air or inert conditions at moderate temperatures. By pyrolysis, biomass can be converted into dense energy, ("bio-oil"), which is easy to transport. In addition to liquid products, the process may result in semi-coke, non-condensable gases containing carbon oxides and light hydrocarbons. Plastics waste is a cheap hydrogen resource. Most plastics have higher (H/C) efficiency indicators than biomass.

Process of catalytic hydrogenation processing of waste of plastic was carried out on the installation working in the mode of periodic action under pressure from 0.5 to 0.6 MPa and at a temperature of 450°C with continuous stirring. The pressure was created by transmission through nitrogen installation. Wide range of change of pressure in a system was caused by the release of hydrogen which source was fuel oil. The feedstock (plastic) was pre-crushed to a crumb state with a particle size of 2-6 mm. The prepared mixture of a catalyst, a paste former and plastic has been loaded into the reactor. Then the unit was flushed with nitrogen and the required pressure and temperature were established. The process was carried out in a previously optimized mode using the example of hydrogenation catalytic processing of plastics ($T = 450^{\circ}\text{C}$, 7.0 g of fuel oil, 7.0 g of plastic, 0.42 g of catalyst, contact time - 15min.). Experimental work in this study differs from previous studies in that the study of the process was first carried out in a continuous catalytic reactor operating under pressure in the cycle-stirring modethermocatalysis and hydrogenation of the raw material_a direct distillation of liquid distillate and removal of gases. The process was carried out without the stage of discharging the liquid product and its further distillation.

Liquid products of thermal catalytic hydrogenation processing of polymer wastes in the presence of a new composite catalyst were divided into fractions with boiling points: up to 180°C, 180-250°C and 250-320°C. After the process, the product was separated into fractions at 0-180°C, 180-250°C and 250-320°C boiling point. Chromatographic analysis of fuel distillates was performed on an Agilent Technologies HP 5890 gas chromatograph with a 5975C mass spectrometry detector. 4,5,31-35 For the analysis, the mobile phase of grade A, chromatographic column HP = 5S, 30 m long, 0.25 mm thick, the adsorbent thickness inside the capillary 0.5 μm , were used. Chromatograms and mass spectra were processed using MSD ChemStation E 02.00.493. To identify substances by mass spectra, a NIST-8 mass spectra database was used.

Samples based on the original and acid-free zeolite were investigated by electron microscopy at 10000x magnification. On the surface of the sample of non-activated zeolite and activated zeolite finely dispersed friable formations of the porous structure are observed.

Figure-1 shows microelectronic photographs of catalysts 0.5% Mo (VI)/zeolite at magnifications x5,000 and x10,000. With an increase in the resolution of the microscope to 5,000, and 10,000 heterogeneity of the surface morphology of the catalyst on the basis of 0.5% Mo (VI)/zeolite was found. There were particles up to 1.36 μm are traced; 1.70 and 6.66 μm to 752.0 and 979.1 nm, respectively. In general, the catalyst is a granular formation with a very large scatter of grains in size. Modifying the surface of the activated zeolite leads to a smoothing of the edges of the pores and their heterogeneity in size.

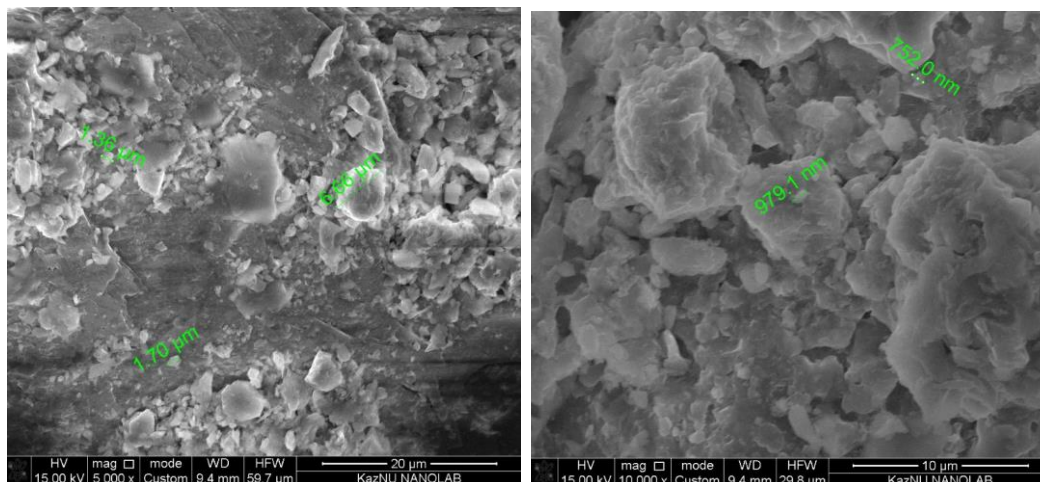


Fig.1 - Microelectronic Photographs of the Catalyst 0.5% Mo (VI)/zeolite: (a) x5,000; (b) x10,000

In the catalysts, an approximately equal content of Si, Al, O is also noted, along with metals K, Fe, Mg, which differ slightly in percentage. Na is absent in the sample of the activated zeolite, the K content is underestimated and the Mg content is almost not traced, which may be due to the acid-free activation of the zeolite sample by NH_4Cl solution. Due to this procedure, as a result of ion exchange, alkali and alkaline earth metals (K, Na, Mg) in the zeolite composition were partially replaced by the cation NH_4^+ .

The conducted researches showed that improvement of technology of carrying out the process and use of the corresponding catalysts allows to reduce to a minimum of loss and to produce high-quality fuel distillates from waste carbon - and hydrogenous raw materials. For the first time, the natural heylanditeclinoptilolite Tayzhuzgen, modified by Mo(VI), subjected to acid-free activation and calcination, was used as a catalyst for the process of hydrogenation processing of waste rubber products at low pressures (up to 5 MPa). The Physico-chemical characteristics of catalysts were determined. Over Mo(VI)/zeolite catalyst the highest yield of the gasoline and diesel fractions was observed at a concentration of Mo (VI) equal to 0.5% and the total yield of liquid distillate was equal to 34.59% by wt.

References

1. A.K. Panda, R.K. Singh and D.K. Mishra, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 233(2010), DOI:10.1016/j.rser.2009.07.005
2. Y. Xue, 2017, Thermochemical conversion of organic and plastic waste materials through pyrolysis, dissertation, Ames, Iowa, pp.28-44, DOI:10.31274/etd-180810-5871
3. G. Braunnegg, R. Bona, F. Schellauf and E. Wallner, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43(6), 1755(2004), DOI:10.1081/ppt-200040090

МЕТАКРИЛЭФИРІ ТУЫНДЫЛАРЫ НЕГІЗІНДЕ БОЙЫНДА БИОЦИДТІК ҚАСИЕТІ БАР ФЛОКУЛЯНТ

Э.К. Багадилов¹, Chien-Hsiang Chang², Ж. Тоқтарбай¹, Қ.Ж. Әбдиев¹

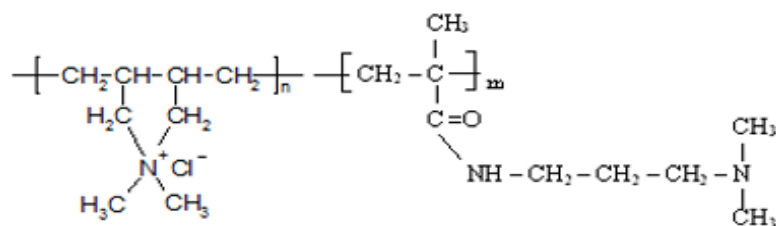
¹Сәтбаев университеті, Қазақстан Республикасы, Алматы қаласы

²National Cheng Kung University, Taiwan, Tainan city
eldar_kuat@mail.ru

Табиғи және өндірістік ағын суларды тазарту әдістерінің көпшілігі, сондай-ақ әр түрлі типтегі шөгінділерді нығыздау және сусыздандыру әдістері химиялық реагенттерді қолдануға негізделген. Соңғы онжылдықта суда еритін жоғары молекулалық беттік-активті заттар (флокулянттар) әртүрлі ластаушы заттардан ағынды суларды тазарту үшін кеңінен қолданылуда [1-2]. Оларды қолдану тазартылған судың сапасын жақсартуға және тазарту құрылыстарының өнімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Бұл өз кезегінде жаңа, неғұрлым тиімді флокулянттар синтездеуге ғалымдарды ынталандыруда. Флокулянттар арасында бойында биоцидтік қасиеті бар қосылыстар ерекше орын алады.

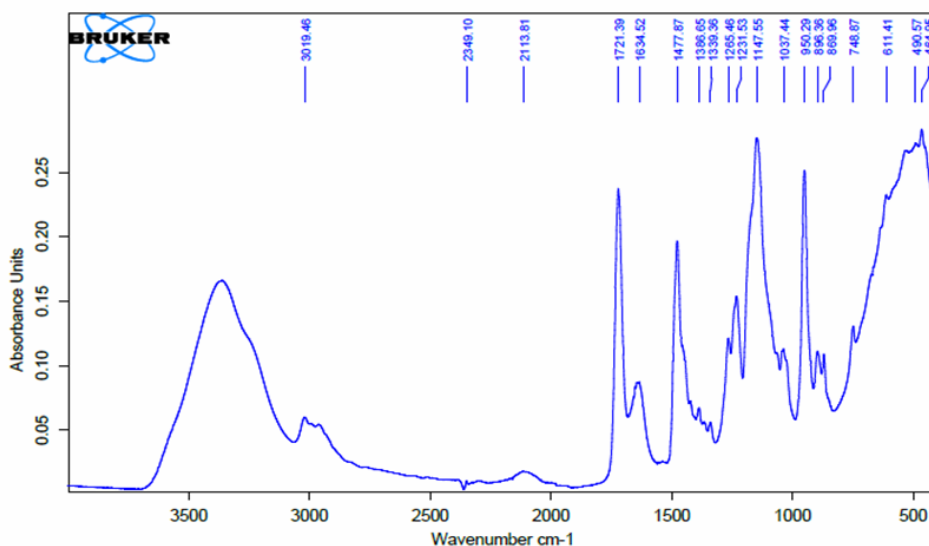
Бұл жұмыста бойында биоцидтік қасиеті бар жаңа тиімді флокулянт алу мақсатында 2-[(метакрилоилокси)этил]үшметиламмоний хлоридінің N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридімен (МЕТМАХ-ДМДААХ) сополимері синтезделді.

2-[(метакрилоилокси)этил]үшметиламмоний хлоридінің N,N-диметил-N,N-диаллил-аммоний хлоридімен (МЕТМАХ-ДМДААХ) сополимері



радикалдық сополимеризация әдісі көмегімен үш мойынды колбада реакциялық қоспаны инертті (аргон) газ атмосферасында үнемі араластыру жағдайында сулы ортада 2-[(метакрилоилокси)этил]үшметиламмоний хлориді мен N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлориді мономерлерінің әртүрлі мольдік қатынасынан құралған қоспаларын 338 К температурада инициатор қатысында 2÷3 сағат бойы қыздыру арқылы синтезделді. Сонан соң түзілген сополимерлер реакциялық ортадан диоксанның ацетонмен қоспасы (50:50 көлем. %) арқылы тұндырылып бөліп алынып, бірнеше рет жуылған соң вакуумдық кептіргіш пешінде 313 К температурада жағдайында тұрақты массаға дейін кептірілді. Синтездеп алынған МЕТМАХ-ДМДААХ сополимерлерінің құрылысы мен мольдік құрамы ИҚ- және ¹H ЯМР-спектроскопия, элементтік анализ (S, H, C және N элементтеріне) және кондуктометрлік титрлеу әдістері арқылы анықталды.

ИҚ-спектроскопиялық зерттеу нәтижелері. Синтезделген МЕТМАХ-ДМДААХ сополимері үлгісінің ИҚ-спектрі Bruker спектрометрінде 3500÷400 см⁻¹ жиілік аралығында түсірілді. Тәжірибелік үлгілер (таблеткалар) сополимердің 2 мг массасын 200 мг KBr-мен араластырып нығыздау арқылы даярланды. 1-суретте мольдік құрамы [МЕТМАХ]: [ДМДААХ] = 60:40 мономерлер қоспасынан синтезделген сополимердің ИҚ-спектрі көрсетілген.



1-сурет - Мольдік құрамы [МЕТМАХ]:[ДМДААХ] = 60:40 қоспасынан синтезделген МЕТМАХ-ДМДААХ сополимерінің ИҚ-спектрі. T=338 К. Реакцияның ұзақтығы 180 минут.

ЯМР-спектроскопиялық зерттеу нәтижелері. Мольдік құрамы 50:50 мол. % мономерлер қоспасынан синтезделген МЕТМАХ-ДМДААХ сополимері үлгілерінің ^1H ЯМР спектрі JNM-ECA Jeol 400 спектрометрінде (399.78 МГц жиілікте) D_2O еріткішін қолдану арқылы түсірілді. Химиялық ығысулар дейтерийленген еріткіштің қалдық протондарының сигналдарына қатысты өлшенген.

Қорытынды.

1. Радикалдық сополимеризация әдісі көмегімен 2-[(метакрилоилокси)этил]үшметил-аммоний хлоридінің N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридімен сополимері синтездеп алынды.
2. Синтезделген сополимердің мольдік құрамы ИҚ- және ^1H ЯМР-спетроскопиясы арқылы анықталды.

Әдебиеттер

1. Биологическое сопротивление материалов /В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. 196 с.
2. Антонов В.Б. Влияние биоповреждений зданий и сооружений на здоровье человека // Биоповреждения и биокоррозия в строительстве: материалы II Междунар. науч.-техн. конф. - Саранск, 2006. С. 238–242.

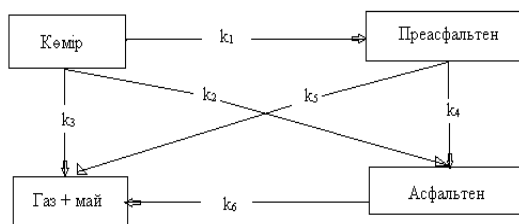
СИМПСОН ӘДІСІНІҢ ҚОЛДАНЫЛУЫМЕН КИНЕТИКАЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРДІҢ АНЫҚТАЛУЫ

Н.Ж. Балпанова, М.И. Байкенов, Д.Е. Айтбекова, А. Түсіпхан

Е.А.Букетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті

Гидрогенизация процесінде сутегінің жалпы қысымын төмендету үшін реакторды технологиялық есептеудің оңтайлы әдісін әзірлеу қажет. Осы есептеуді жүзеге асыру үшін негізгі реакциялар жылдамдығының константа шамаларын, активтендіру энергиясын және көмірді гидрогенизациялаудың формалды кинетикасымен анықталатын басқа да параметрлерді білу қажет. Көмірді, таскөмір шайырын және жоғары тұтқыр мұнайды гидрогенизациялаудың кинетикалық параметрлерін есептеудің әртүрлі әдістері келтірілген [1]. Зерттеу жұмысының мақсаты Давидон-Флетчер-Пауэлл оптимизация әдісі және Симпсон интегралдау әдісінің көмегімен берілген жұмыста ұсынылып отырған [2] Шенхуа көмірі гидрогенизациясының кинетикалық моделінің негізінде процестің кинетикалық параметрлерін анықтау болып табылады. Бұл тапсырма эксперименталды деректерді жоғарыда аталып өткен Давидон-Флетчер-Пауэлл оптимизация әдісі және Симпсон интегралдау әдісімен [3] өңдеу нәтижесінде шешімін тапты.

[2] жұмыста көрсетілгендей, объект ретінде алынып отырған Шенхуа көмірін гидрогенизациялау процесінің кинетикасын 5 МПа бастапқы қысымда, периодты түрде әрекет ететін автоклавта Шенхуа көмірін бастапқы шикізат ретінде, тетрагидронафталинді еріткіш ретінде пайдалана отырып зерттеді және кинетикалық моделі алынды. Тәжірибелік мәліметтерге сәйкес бейнеленген 380-440 °С аралығындағы көмір гидрогенизациясы процесінің сызбасы 1- суретте көрсетілген:



1- сурет – 380-440 °С аралығындағы көмір гидрогенизациясы процесінің сызбасы

Берілген сызба негізінде ұсынылған кинетикалық модель төмендегі дифференциалдық теңдеулер жүйесімен өрнектелген:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -(k_1 + k_2 + k_3)C_1;$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = k_1C_1 - (k_4 + k_5)C_2;$$

$$\frac{dC_3}{d\tau} = k_2C_1 + k_4C_2 - k_6C_3$$

$$\frac{dC_4}{d\tau} = k_3C_1 + k_5C_2 + k_6C_3$$

Зерттеу жұмысында осы теңдеулер негізінде Давидон-Флетчер-Пауэлл оптимизация әдісі және Симпсон интегралдау әдісінің көмегімен процестің кинетикалық параметрлері анықталды. Атап өту қажет, есептеу нәтижелерінің тәжірибелік мәндерден ауытқуы, жалпы алғанда, 2,65% құрады. Есептелген жылдамдық тұрақтыларының мәні 1-кестеде көрсетілген.

Алынған нәтижелерге сәйкес, 380-440 °С аралығындағы көмір гидрогенизациясының лимиттеуші жылдамдығы 380°С және 400°С температураларда көмірдің газ бен майдың қоспасына айналу сатысында, ал 420°С температурада преасфальтеннің газ бен майдың қоспасына айналу сатысында, 440°С температурада көмірдің преасфальтенге айналу сатысында байқалады. Кестедегі берілген мәліметтер бойынша, бастапқы 380°С және 400°С температураларда көмірдің газ бен майдың қоспасына айналу және 420°С температурада преасфальтеннің газ бен майдың қоспасына айналу реакциясының жүру ықтималдылығы өте аз екенін аңғаруға болады.

1- кесте – Симпсон әдісімен анықталған 380-440 °C аралығындағы көмір гидрогенизациясы процесінің жылдамдық тұрақтылары

t, °C	Жылдамдық тұрақтысы, мин ⁻¹					
	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆
380	0,0034	0,0036	0	0,0071	0,0065	0,01
400	0,0082	0,00026	0	0,025	0,007	0,016
420	0,028	0,076	0,000024	0,01	0	0,031
440	0,0007	0,0055	0,0045	0,0014	0,0083	0,016

Тек 440°C температурада көмірдің, преасфальтеннің және асфальтеннің газ бен майдың қоспасына айналу жылдамдығы тұрақтыларының мәні ең жоғары мәндерге ие болады, бұл сәйкесінше, температураның 440°C-ге жоғарылауы газ бен май қоспасының түзілу реакциясының басым болатынын айғақтайды. Осыдан, кестеде көрсетілген мәліметтерге сәйкес, 380-440 °C аралығындағы көмір гидрогенизациясы процесінің 2 сатыда жүретінін аңғаруға болады: бірінші сатыда 380-440 °C аралығында деструкция процесі, екінші сатыда 400 °C-ден жоғары температурада гидрогенизация процесі.

Берілген мақалада 380-440°C аралығындағы көмір гидрогенизациясының жылдамдық тұрақтыларының мәні Рунге-Кутт әдісімен есептелген (2-кесте). Кестеде көрсетілген деректерге сүйене отырып, температураның жоғарылауымен жылдамдық тұрақтылары мәндерінің артатындығын және жылдамдық тұрақтысының мәндері Симпсон әдісімен анықталған мәндермен салыстырғанда бір бірлікке жоғары екенін аңғаруға болады. Бұл, сәйкесінше, берілген мақалада қолданылып отырған әдістің нақты нәтижелерге қол жеткізуге мүмкіндік бермейтінін нақтылайды, себебі жұмыста келтірілген көмір органикалық массасының айналу дәрежесінің аз мәнінде (25-29%) процестің жылдамдық тұрақтыларының жоғары мәнге ие болуы мүмкін емес.

2- кесте - Рунге-Кутт әдісімен есептелген 380-440 °C аралығындағы көмір гидрогенизациясы процесінің жылдамдық тұрақтылары

t, °C	Жылдамдық тұрақтысы, мин ⁻¹					
	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆
380	0,028	0,02	0,014	0,006	0,005	0,002
400	0,032	0,023	0,016	0,007	0,006	0,003
420	0,035	0,029	0,021	0,009	0,008	0,004
440	0,042	0,033	0,026	0,013	0,009	0,006

Осылайша, мақалада қолданылған Рунге-Кутт әдісі мен Симпсон әдісін салыстыру арқылы төмендегідей нәтижелерге қол жеткізілді:

- біріншіден, Симпсон әдісімен анықталған нәтижелер 380-440°C аралығындағы көмір гидрогенизациясының жылдамдық тұрақтыларының мәні Рунге-Кутт әдісімен салыстырғанда бір бірлікке төмен болатынын көрсетті;

- екіншіден, Симпсон әдісімен анықталған 380-440°C аралығындағы көмір гидрогенизациясы процесінің жылдамдық тұрақтыларының мәндеріне сүйене отырып, процестің сатылай жүретіндігі жайлы қорытынды жасалды, бұл сәйкесінше, берілген мақалада анықталмаған.

Әдебиеттер

1. Бояринов А.И., Кафарова В.В. Методы оптимизации в химической технологии. — М.: Химия, 1975.
2. LIN Hua-lin, XU Yi, HUANG Jue, ZHANG De-xiang, GAO Jin-sheng // Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition). 2009. Vol 35. №2, C.825-828
3. Алексеева Е. В., Кутненко О. А., Плясунов А. В. Численные методы оптимизации. Учеб. пособие . - Новосиби. ун-т. Новосибирск, 2008. <http://math.nsc.ru/LBRT/k5/Plyasunov/Posobie3.pdf>.

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМНОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА НА ИХ СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ИТТРИЯ

Т. К. Джумадилов¹, Б.Тотхускызы², Ю. В. Гражулявичюс

¹Институт химических наук им. А.Б. Бектурова

²Казахский национальный женский педагогический
Университет

jumadilov@mail.ru

Процесс дистанционного взаимодействия предварительно набухших гидрогелей полиакриловой кислоты (гПМАК) и поли-4-винилпиридина (гП4ВП) исследован различными методами. Установлено, что наибольшая сорбция ионов иттрия происходит в промежуточных гПМАК:гП4ВП при 1,5ч дистанционного взаимодействия полимеров (извлекается 82,51 моль/% иттрия).

Изучена сорбция ионов иттрия интергелевой системой, состоящей из гидрогеля полиметакриловой кислоты (гПМАК) и гидрогеля поли-4-винилпиридина (гП4ВП). Исследованы сухие системы и *предварительно набухших* полимерных гидрогелей в интергелевой системе. Максимальная степень извлечения ионов иттрия происходит при равном мольном соотношении гидрогелей в интергелевой системе 67моль/% гПМАК - 33моль/% гП4ВП, В интергелевой системе гПМАК-гП4ВП наибольшая сорбция ионов иттрия наблюдается при соотношениях гидрогелей 67 моль/% гПМАК-33 моль/% гП4ВП и равна 82,51 моль/%. Полученные результаты показали значительные изменения электрохимических, конформационных и сорбционных свойств исходных полимерных гидрогелей в интергелевой системе [1].

Широко распространены редкоземельные элементы и их соединения в химической промышленности, например в производстве пигментов, лаков и красок, в нефтяной промышленности как катализаторы. Редкоземельные элементы применяют в производстве некоторых взрывчатых веществ, специальных сталей и сплавов, как газопоглотители [2]. Монокристаллические соединения редкоземельных элементов (а также стёкла) применяют для создания лазерных и других оптически активных и нелинейных элементов в оптоэлектронике. На основе неодима, иттрия, самария, эрбия, европия со смесью Fe-B получают сплавы с рекордными магнитными свойствами (высокие намагничивающая и коэрцитивная силы) для создания постоянных магнитов огромной мощности по сравнению с простыми ферросплавами. Полимерные гидрогели находят широкое применение в различных областях, связанных с медициной и биотехнологией. Это способствует тому, что такие полимеры обладают сорбционной способностью по отношению к ионам металлов, в том числе к ионам редкоземельных элементов.

Была изучена сорбция ионов Y^{3+} интергелевой системой: слабокислотный гидрогель полиметакриловой кислоты (гПМАК), содержащий функциональные кислотные карбоксильные группы $-COOH$, и слабоосновной гидрогель поли-4-винилпиридина (гП4ВП). Изучен процесс интергелевой системы гПМАК : гП4ВП в водной среде без активации в ходе которого были измерены удельная электропроводность и pH водных растворов. Из полученных данных, большая часть иттрия извлекается в течение 1,5 часа. При этом наибольшая сорбция иттрия происходит при соотношениях 67 моль/% гПМАК-33 моль/% гП4ВП извлекается 82,51 моль/% . при 1,5 ч. [3]. Исходные гидрогели были сухим и подвергнуты набуханию в дистиллированной воде в течение 4 часов. В это время каждые 30 минут измеряли электропроводность водных растворов и по полученным данным было отмечено плавное увеличение значений удельной электропроводности водных растворов и заметное увеличение концентрации ионов водорода, что указывает на усиление диссоциации кислотных карбоксильных групп в цепи макромолекул полиметакриловой кислоты. В течение процесса при равном мольном соотношении гидрогелей, степень набухания гидрогеля полиметакриловой кислоты принимает значение $\alpha = 27,73$. Так, особенно заметно увеличение кислотности растворов при соотношении гидрогелей ПМАК : П4ВП. *Предварительно набухшие гидрогели* были использованы для процесса сорбции ионов иттрия из водного раствора нитрата иттрия, концентрацией $C(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) = 100 \text{ мг/л}$. В течение процесса измерялись такие параметры растворов, как удельная электропроводность, pH, концентрация соли.

Наибольшую сорбционную активность по отношению к ионам Y^{3+} проявила интергелевая система при мольном соотношении полимерных гидрогелей гПМАК : гП4ВП, равным, при этом, согласно результатам остаточной концентрации соли в растворе, наибольшая степень сорбции 82,51 моль/%) наблюдается через 1,5 часа после начала процесса сорбции. Более того, анализируя данные рН растворов, было установлено, что в процессе сорбции кислотность растворов увеличивалась за счет замещения ионами иттрия [4].

Литература

1. Кондауров Р.Г., Абилов Ж.А., Джумадилов Т.К. Влияние исходного состояния гидрогелей полиакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина на их электрохимические и конформационные свойства в интергелевой системе // Сборник материалов международной конференции молодых ученых «Фараби Әлемі», Алматы, Казахстан, 14–15 апреля 2015 г. – С. 137. 10. Джумадилов Т.К., Абилов Ж.А., Кондауров Р.Г., Ескалиева.
2. Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. – 2014. – Vol. 3. – P. 265-269.
3. Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. – 2014. – Vol. 1. – P. 253-261.
4. Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г. Полимеры с молекулярными отпечатками – основа будущих технологий. – Алматы, 2017. – 126 с.

ОСОБЕННОСТИ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ВЗАИМНОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

Т.К. Джумадилов, Л.К. Ысқақ, Н.О. Мырзахметова, О.В. Суберляк,
И.С. Сапарбекова, А. Жора

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
Казахский национальный женский педагогический университет
jumadilov@mail.ru*

В качестве объекта исследования была выбрана интергелевая система гидрогель полиакриловая кислота (гПАК) и гидрогель поли-4-винилпиридина (гП4ВП), которая изучалась на расстоянии через объем растворителя при отсутствии непосредственного контакта между полимерными сетками [1-2].

Полученные зависимости электропроводности показали, что со временем электропроводность раствора возрастает для всех соотношений гПАК:гП4ВП. Однако характер изменения электропроводности для разных соотношений отличается. Минимальная электропроводность интергелевой системы обусловлена связыванием отщепленного от карбоксильной группы протона гетероатомом азота винилпиридина. Высокие значения электропроводности обусловлены преобладанием процесса диссоциации карбонильных групп над процессом ассоциации протона гетероатомами азота [3-5].

На основании полученных результатов изменения концентрации ионов водорода в водной среде в присутствии интергелевой системы гель ПАК и гель П4ВП можно сделать вывод, что скорость отщепления H^+ при диссоциации поликислоты выше, чем скорость связывания H^+ с полиоснованием. Рост рН связан с тем, что протон, отщепленный от карбоксильной группы, присоединяется к винилпиридину, протонируя гетероатом кольца. Об этом свидетельствуют максимумы при соотношении гПАК:гП4ВП=6:0, 8,5 часов рН среды увеличивается, это является следствием того, что с замедлением скорости набухания происходит снижение скорости диссоциации $-COOH$ групп. С ростом доли полиоснования рН раствора постепенно падает, проходя через минимум при соотношении гПАК:гП4ВП = 5:1. Минимальные значения рН наблюдаются в присутствии в воде только поликислоты. Это связано с тем, что в растворе появляются заряженные ионы (H^+ , OH^-) и группы ($-COO^-$, $\equiv NH^+$). Максимумы рН указывают на то, что скорость диссоциации $COOH$ групп меньше скорости протонизации гетероатома винилпиридина. Это указывает на процесс ионизации основного гидрогеля. И, в конце концов, в результате дистанционного взаимодействия оба гидрогеля, подвергаясь взаимной активации, переходят в высокоионизованное состояние.

Предполагается, что в водной среде в межгелевых системах, в основе которых лежат кислотные и основные гидрогели, происходит взаимная активация функциональных групп редких сшитых полимерных структур. Полученные результаты по измерению удельной электропроводности и рН растворов указывают на это явление. В результате исследований можно сделать следующие выводы:

1. Взаимная активация гидрогелей происходит в результате их дистанционного взаимодействия;
2. При дистанционном взаимодействии гидрогелей происходит образование сильно ионизованных полимерных структур;
3. Реакционная способность и конформационное состояние гидрогелей находятся в прямой зависимости от уровня взаимной активации;
4. Дистанционное взаимодействие гидрогелей - инструмент контроля и управления реакционной способностью гидрогелей.

Использованные для исследования системы гПАК:гП4ВП физико-химические методы указывают на наличие дистанционного взаимодействия между гидрогелями ПАК и поли-4-винилпиридина. В результате дистанционного взаимодействия происходит дополнительная активация гидрогеля, заключающаяся в том, что межузловые цепи приобретают дополнительный

заряд без противоионов. Тем самым, в результате дистанционного взаимодействия гидрогеля и анионита, подвергшихся взаимной активации, оба переходят в высокоионизованное состояние.

Литература

1. Jumadilov T.K., Himersen H., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G. Features of Electrochemical and Conformational Behavior of Intergel System Based on Polyacrylic Acid and Poly-4-Vinylpyridine Hydrogels in an Aqueous Medium // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2018. – Vol. 4. – P. 147-151.
2. Alimbekova B., Erzhet B., Korganbayeva Zh., Himersen H., Kaldaeva S., Kondaurov R., Jumadilov T. Electrochemical and conformational properties of intergel systems based on the crosslinked polyacrylic acid and vinylpyridines // Proceedings of VII international scientific-technical conference “Advance in petroleum and gas industry and petrochemistry” (APGIP-7). – Lviv, 2014. – P. 64.
3. Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. – 2014. – Vol. 3. – P. 265-269.
4. Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. – 2014. – Vol. 1. – P. 253- 261.
5. Петрухин О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа – М.: Химия, 1987. – С. 77-80.

СИНТЕЗ НОВЫХ АМИНОФОСФОНАТОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ПУДОВИКА

К.А. Досжанова, А.Б. Куандыкова, А.М. Нургожаева, Б.Ж. Джиембаев

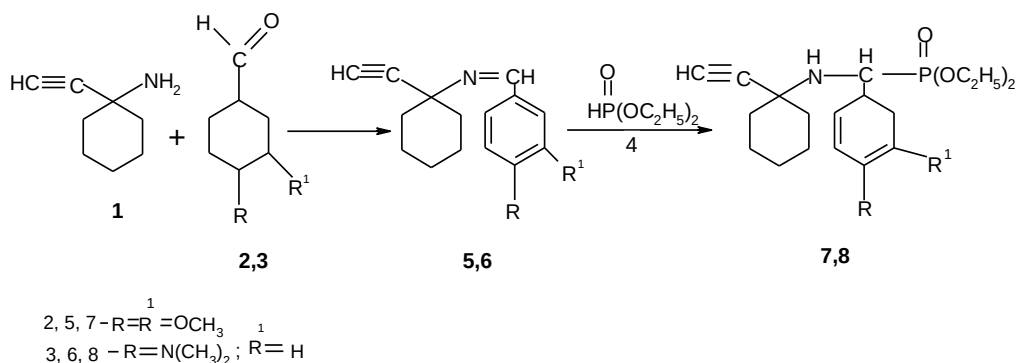
Казахский Национальный женский педагогический университет, г. Алматы

Несмотря на впечатляющие успехи, достигнутые в области синтеза и изучения свойств α -аминоалкилфосфоновых кислот, соединения данного класса постоянно привлекают внимание исследователей разнообразием путей химических превращений и перспективой использования их в различных областях науки и техники, что стимулирует разработку новых способов синтеза их полифункциональных производных.

Анализ мировой химической научной и патентной литературы показывает, что в последние десятилетия значительно возрос интерес исследователей к проблеме синтеза, строения и химических превращений шиффовых оснований.

Получение аминоксифонатов взаимодействием гидрофосфорильных соединений с основаниями Шиффа (реакция Пудовика, где диалкилфосфиты добавляются к соединениям, содержащим иминосвязь $C=NR$) привлекает простотой выполнения. Предпочтение «иминного метода» обусловлено стремлением достичь максимального разнообразия функциональных групп при атоме азота и углерода в потенциальном аминоксифонате и создании условий для максимальной степени стереоселективности присоединения гидрофосфорильных соединений по $C=N$ связи. Реакция идет в растворе или конденсированной фазе в присутствии кислых, основных катализаторов или без них, при простом смешении реагентов.

С целью получения новых аминоксифонатов алициклического ряда (7,8), которые представляют интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ, разработаны оптимальные условия их синтеза через основания Шиффа. В качестве карбонильных компонентов были использованы вератровый альдегид (2) и п – аминодиметилбензальдегид (3).



Конденсацию 1-этинил-1-аминоциклогексана (1) с ароматическими альдегидами (2,3) проводили в безводном бензоле с одновременной азеотропной отгонкой воды. Контроль за ходом реакции осуществляли методами тонкослойной хроматографии (ТСХ). При проведении реакции отмечалось влияние природы исходных альдегидов на выход шиффовых оснований (5,6). Наибольший выход (74%) соответствующего азометина (6) наблюдается в случае п-монозамещенного альдегида (3), а при взаимодействии 1-этинил-1-аминоциклогексана (1) с 3,4-диметоксибензальдегидом (2) основание (5) образуется с 61%-ным выходом.

Строение (5, 6) подтверждено данными элементного анализа и ИК спектрами. В ИК-спектрах соединений (5, 6) имеются интенсивные полосы поглощения в области $1600-1660 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям $C=N$ связи и замещенного ароматического кольца. О структурах, отвечающих азометинам, можно говорить по отсутствию полос поглощения первичной аминной (NH_2) и карбонильной (C=O) групп в соответствующих областях спектра.

Таким образом, в результате исследования реакции конденсации 1-этинил-1-аминоциклогексана (1) с ароматическими альдегидами (2,3) синтезированы новые основания Шиффа алициклического ряда (5,6) перспективные как потенциальные биологически активные

вещества, так и в качестве синтонов для получения полифункциональных биологически активных соединений.

Иминная группа, являясь изоэлектронным аналогом карбонильной группы, обладает высокой реакционной способностью, в том числе в реакциях нуклеофильного присоединения. Важным примером нуклеофильного присоединения по двойной $C=N$ связи азометинов является взаимодействие оснований Шиффа с гидрофосфорильными соединениями, содержащими активную связь $P-H$. При этом гидрофосфорильные соединения претерпевают α -аминоалкилирование, приводящее к образованию аминокил-(арил)- фосфонистых и фосфиновых кислот и их производных солей. Интерес к этим соединениям обусловлен тем, что некоторые из них обнаружены в живой природе и проявили биологическую активность.

Исследована возможность получения аминоксфонатов в двухкомпонентной системе: основание Шиффа (5,6) – диэтилфосфит (4).

Взаимодействие соответствующих азометинов (5,6) и диэтилфосфита (4) проводились в безводном бензоле при перемешивании в течение 3 ч при комнатной температуре с добавлением каталитических количеств свежеприготовленного насыщенного раствора этилата натрия. В результате с выходом 67,0% и 79% были выделены и охарактеризованы α -аминоксфонаты (7,8).

В ИК спектрах аминоксфонатов (7,8) наблюдаются характеристические полосы поглощения P -аминоалкилированного фрагмента, соответствующие $P=O$ ($1262-1309\text{ см}^{-1}$), $P-O-C$ ($1075-1095\text{ см}^{-1}$), NH ($3221-3269\text{ см}^{-1}$) связям, и отсутствуют полосы поглощения $C=O$, NH_2 , $C=N$, PH -групп. Присутствуют полосы валентных колебаний $-C\equiv C-$ ($2104-2820\text{ см}^{-1}$), $\equiv CH-$ ($3228-3356\text{ см}^{-1}$).

Данные ПМР спектров дополнительно подтверждают строение аминоксфонатов (7,8). В ПМР спектре в области 8,86- 8,77 м.д. проявляются синглеты протонов NH – группы, а при 6,89-7,5 м.д. наблюдается протоны ароматического ядра альдегидного фрагмента (3H) в виде сложного мультиплета. Химический сдвиг концевой ацетиленовой протона проявляется в виде синглета при 2,67 м.д. и 2,58 м.д. соответственно. Отчетливо разрешаются протоны диэтоксифосфорильной группы в области 3,92 м.д. (4H, кв, $POCH_2$) и 1.811 м.д. (6H, т, CH_3). Индивидуальность соединений подтверждена данными тонкослойной хроматографии на оксиде алюминия.

Проведена оценка предполагаемой биологической активности в ряду новых аминоксфонатов карбоциклического ряда по программе PASS.

Отмечено, что введение в структуру P -аминоксфорильного фрагмента в молекулу 1-этинил-1-аминоциклогексана способствует проявлению иммуно-модулирующих, нейропротекторного, антиангинального, антисклеротического и антиартрического действий. Аминоксфонаты алициклического ряда, содержащие в молекуле фрагменты ароматических альдегидов могут быть перспективными субстратами при разработке препаратов для купирования и предупреждения приступов стенокардии. Особенно интересен факт проявления рестенозной активности у аминокилзамещенных фос-фонатов, которые могут быть перспективны при разработке препаратов для лечения и проведения профилактических мероприятий при инсульте.

NEW MACROPOROUS ANION EXCHANGER FOR SELECTIVE RECOVERY OF DIVALENT CATIONS OF HEAVY METALS

E.E. Ergozhin¹, B.E. Begenova², T.K. Chalov¹, K.Kh. Khakimbolatova¹¹*Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov, Almaty, Ualikhanov str. 106*²*North Kazakhstan State University named after M. Kozybaev, Petropavlovsk, Pushkin str. 86*

The development of sorption methods for purifying aqueous solutions of various nature from heavy metal ions is of great interest for creating resource-saving technological processes. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ions are present in industrial effluents resulting from the processing of sulfide copper-nickel and silicate cobalt-nickel ores [1]. The wastewater generated during the operation of nuclear power plants due to corrosion of the construction materials of the nuclear reactor also contains transition metal cations (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , etc.) [2]. In the cadmium electrolyte of zinc-cadmium production, the concentration of nickel and cadmium reaches 1.8 g / l and 116.9 g / l, respectively, and in the solutions for leaching the copper-cadmium cake the content of copper and cadmium is 1.0 g / l and 9.6 g / l, respectively [3]. In addition, cadmium compounds are recognized, along with mercury, as the most toxic to aquatic ecosystems. Possessing carcinogenic properties, nickel compounds induce tumors of the nasal cavity, larynx and kidneys, and cadmium compounds induce leukemia and prostate cancer. In this regard, one of the urgent tasks is the creation of sorbents with high sorption capacity and selectivity with respect to heavy metal ions, on the basis of the use of which it is possible to create new technological processes of their concentration, extraction and separation. On the basis of glycidyl derivative of benzylamine (GBA), allyl glycidyl ether (AGE) and polyethylenimine (PEI), we synthesized a new complexing macroporous anion exchange resin, containing in its structure secondary and tertiary amino groups, as well as oxygen atoms with lone electron pairs. From a practical point of view, the unconditional interest is the study of selective sorption by anion exchanger on the basis of GBA, AGE and PEI of heavy metal cations with their joint presence.

To assess the sorption characteristics of anion exchanger based on GBA, AGE and PEI, the extraction of divalent copper ions, cobalt nickel, and cadmium was studied depending on the concentration of solutions. When extracting Cu^{2+} ions from a single-component CuSO_4 solution, it was found that with increasing copper content in the solution, the sorption capacity increases, reaching a maximum of 434.0 mg/g. In addition, it was found that in the concentration range of solutions from 0.203 to 2.063 g/l of cobalt, the absorption of Co^{2+} cations from a single-component CoSO_4 solution by anion exchanger based on GBA, AGE and PEI is completely absent.

In fig. 1 shows the sorption isotherms of Cu^{2+} ions from model one-, two-, and three-component sulfate solutions of complex composition.

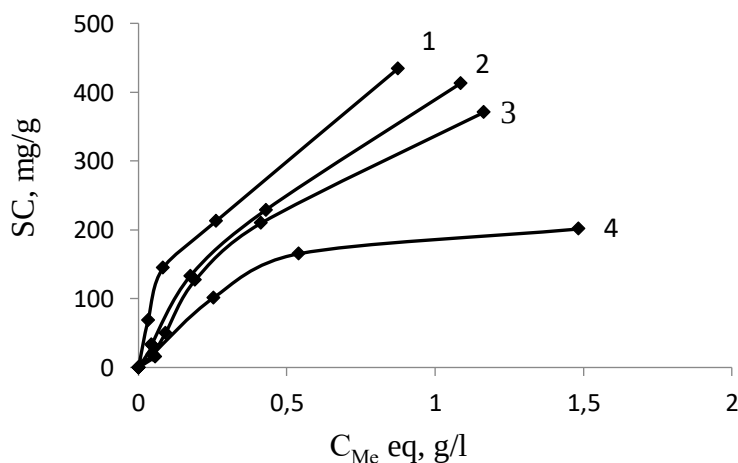


Fig. 1 - Sorption isotherms of copper ions from CuSO_4 (1), $\text{CuSO}_4 - \text{CoSO}_4$ (4), $\text{CuSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{CdSO}_4$ (2), $\text{CuSO}_4 - \text{CoSO}_4 - \text{NiSO}_4$ (3) solutions by anion exchanger based on GBA, AGE and PEI (1 day duration)

From fig. 1 shows that the introduction of cobalt sulfate into the CuSO_4 solution leads to a significant decrease in the SC anion exchange resin based on the GBA, AGE and PEI on Cu^{2+} ions from 434.0 to 201.2 mg/g. Co^{2+} ions, although not absorbed by the anion exchanger, but impede the sorption of Cu^{2+} cations. Adding to a copper-, cobalt-containing nickel sulphate solution helps to improve the absorption of Cu^{2+} ions. SC of anion exchanger based on GBA, AGE and PEI with respect to Cu^{2+} ions in a three-component copper-, nickel-, cobalt-containing solution, although slightly less than when they are extracted from a single-component solution of copper sulfate, but significantly higher than during sorption from a solution containing a mixture of copper sulfate and cobalt, and is 370.8 mg/g. Adding cadmium sulfate to a copper-, cobalt-containing solution also leads to improved absorption of Cu^{2+} ions. SC anion exchange resin based on GBA, AGE and PEI with respect to Cu^{2+} ions in a three-component copper-, cadmium-, cobalt-containing solution reaches 412.8 mg/g.

The selectivity is largely determined by the sorption properties of the anion exchange resin, as well as the nature of the external electrolyte. Selectivity depends on the charge of ions, their hydration, the ability to form coordination bonds with active groups of the sorbent [4]. The selectivity to many ions in cross-linked ionites is also due to the geometric coincidence (proximity) of the volume of the cavities with the volume (radius) of the ions [5]. In fig. 2 shows an electron micrograph that gives an idea of the structure of the surface of the anion.

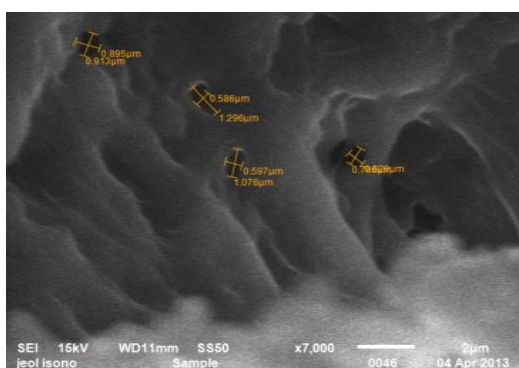


Fig. 2 - Electron micrograph of the surface of anion exchanger based on GBA, AGE and PEI

Electron microscopy data show that anion exchanger based on GBA, AGE and PEI has a folded surface with a developed system of macropores. Their sizes vary widely from 0.246 to 1.953 microns. Probably, the presence of macropores and functional groups (secondary and tertiary amino groups, as well as OH groups) contributes to the manifestation of selective properties. Its higher sorption properties with respect to copper ions are explained, apparently, by the formation of the most durable complexes, as was shown by the example of anion exchanger based on AGE and PEI [6].

References

1. Fleitlich, I.Yu., Pashkov, G.L., Grigorieva, N.A., Nikiforova, L.K. Extraction of cobalt and nickel from leaching solutions of oxidized nickel ores. Non-ferrous metals, 2007, № 6, P. 41-43.
2. Chelnakova, P.N., Kolodyazhny, V.A. Selective extraction of non-ferrous metal cations from wastewater with weakly basic anion exchangers. J. of Appl. Chem., 2004, vol.77, Issue 1, P. 78-82.
3. Milusheva, M.A., Mokryshev, A.I., Aidarov, R.Zh., Lukyanova, G.N., Chormanova, E.I., Vakulenko, V.A. Sorption purification of solutions of zinc-cadmium production from impurities of copper and nickel. Proceedings of the IMC of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR, 1975, vol.51, P. 33-38.
4. Bobkova, L.A., Kozik, V.V., Odnakonceva, T.V., Petrova, V.V. Selectivity of sorption of cobalt (II), nickel (II), copper (II) ions by macrocellular carboxyl cation exchanger KB-2E from water-salt solutions of alkali metals. J. of Appl.Chem., 2012, vol.85, Issue 8, P.1084-1089.
5. Senyavin, M.M. The main stages and prospects for the development of research on ion-exchange processes. Collection of Ion exchange, Moscow: Nauka, 1981. P.5-24.
6. Ergozhin, E.E., Chalov, T.K., Kovrigina, T.V., Iskakova, R.A., Nikitina, A.I. Study of the complexing ability of anion exchangers based on some polyamines, allyl and epoxy compounds. J. of Appl.Chem., 2004, vol.77, Issue 10, P.1693-1698.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE MATERIALS BASED ON GRAFT COPOLYMERS OF CHITOSAN

**A.N. Yessirkepova, R.K. Rakhmetullayeva, P.I. Urkimbayeva,
Z.A. Kenessova, Zh.R. Urkimbayeva**

*Kazakh National University named after Al-Farabi,
Almaty, Kazakhstan*

At the present time, recycling waste plastics is an actual problem with the environmental position of the medium. Most synthetic polymers, plastics and rubber are not suitable for reuse and for a long time not decomposed. All major at the end of last century, the firm field of polymer production are developing environmentally friendly disposal of plastic waste strategy. The reason for choosing Chitosan (Ch), N-isopropylacrylamide (NIPAAm), acrylic acid (AAc) to form a three-dimensional connection was based on the fact that NIPAAm is a temperature sensitivity as a response to the most important homeostatic parameters of biological systems are interesting. More attractive is the use of the copolymers having in their composition different functional groups allow to modify combined responses to different types of external parameters in one system. One of them is to provide a biodegradable material blend compositions based on natural and synthetic polymers, other - copolymers comprising polymer blocks of different nature. The development of biodegradable polymers for use in medicine has received much attention. One such polymer is Ch. It is expensive, but has been noted for its flexibility and biodegradability. Fortunately, it is possible to blend chitosan with another copolymers, so reducing the cost of the final product and leading to commercially successful applications. Ch is a good film materials with many advantages: non-toxic, antibacterial and biodegradable. It has been blended with copolymers for use as a packaging material.

Purpose of the work: is to obtain temperature sensitive NIPAAm- AAc - Ch copolymers of grafted structure, to investigate their physico-chemical characteristics. Experimental part of synthesis copolymer based on NIPAAm- AAc -Ch. A weighed amount of chitosan was dissolved in 100 g of 1% acetic acid and charged into 250 ml three-necked flask. The free radical initiation system of ammonium persulfate (APS) (0.03 g) was added to the flask during mechanical stirring. N-isopropylacrylamide and actylic acid was added to the solution and the reaction mixture was stirred for 1 h at 60°C, 2 h at 70°C. The product dried at the room temperature 2-3 days.

In this study used one of the most preferred chemical modification methods – graft copolymerization. Grafting of NIPAAm\AAc on to Ch was successfully achieved. Grafting process improved the thermal stabilities of the copolymers. The use of synthetic biodegradable copolymers for two most important areas of human life – medicine and environmental protection. The method of graft copolymerization of the three-dimensional grafted copolymers NIPAAm-AAc-Ch obtained for first time with different ratio. The physico-chemical characteristics of these copolymers were investigated using FTIR, TGA, and SEM, X-ray diffraction methods. Characterization of thus NIPAAm-AAc-Ch copolymers via FTIR spectroscopy analysis and scanning electron microscopy was investigated and after modification difference in surfaces of copolymers was verified. The TGA technique was employed to successfully characterize the weight loss of the obtained copolymers. X-ray patterns showed after copolymerization changing of crystal morphology to amorphous structure. Biodegradation obtained were investigated based copolymers NIPAAm-AAc-Ch in soil burial. These observations therefore symbolize of degradation process during soil burial studies of grafted chitosan .

The samples were cut into 30 × 50 mm pieces and buried in the soil at a depth of 10 cm. The soil was placed in the laboratory, and the moisture of the soil was maintained by sprinkling water at regular time intervals. The excess water was drained through a hole at the bottom of the pot. The degradation of the samples was determined at regular time intervals (7 days) by carefully removing the sample from the soil and washing it gently with distilled water to remove soil from the film. The sample was dried under vacuum until a constant weight was obtained. Weight loss of the sample over time was used to indicate the degradation rate of the soil burial test. Chitosan grains can be seen on the sample before burial. In the same sample, after only two months of burial these grains start to disappear because they are consumed by microorganisms. This leaves a film with a surface full of cavities, which become more abundant as the

burial time increases. These film imperfections lead to a deterioration in mechanical properties and make the film fragile.

Copolymers based on NIPAAm-AAc-Ch were examined effects of organic solvent chloroform, ethanol, dimethyl sulfoxide. Polarity of solvents increases, the increase in the degree of swelling is determined. Swelling studies copolymers with various solvents has been selected in the following order: ethanol> dymethylformadide> chloroform.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ ЛЕЧЕБНО-КОСМЕТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АГАР-АГАРА

А.О. Жапекова^{1,2}, А.Аширова², А.Қахарман², А.Баккара^{1,2}, Н.Н. Мофа¹

¹ РГП Институт проблем горения,
ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Республика Казахстан, 050012,
²Казахский национальный университет имени аль-Фараби
пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, Республика Казахстан, 050040,
anarazhpeкова83@gmail.com

Разработка и получение гелевых систем лечебно-косметического назначения на основе агар-агара для разных областей науки и техники является актуальным направлением. В косметологии агар-агар широко применяется благодаря своим желеобразным свойствам. Его получают из морских водорослей, богатых минеральными веществами и витаминами. Агар по своей химической природе представляет сложную смесь полисахаридов, которые имеют одинаковую структуру основной цепи, но различаются степенью заряженных групп. Он состоит из агарозы и агаропектина. Агароза – нейтральный полимер, состоит из цепочки β -1,3-связанной -D-галактозы и α-1,4-связанной 3,6-ангидро-L-галактозы, обладает желеобразующими свойствами. Агаропектин разветвлен, имеет меньшую молекулярную массу, содержит от 3 до 10 % сульфатных групп, также может иметь в своем составе пируваты или метильные группы [1].

Для получения лечебно-косметических препаратов важной составляющей является подготовка гелевой основы. В настоящей работе агаровые гели готовили смешиванием дистиллированной воды в различных концентрациях с желеобразующей составляющей. В первую очередь были измерены реологические характеристики (вязкость) растворов непосредственно после приготовления и охлаждения, а также через сутки. Со временем выдержки наблюдается некоторые повышение вязкости. Кроме того, качество получаемых композиций оценивалось по показателям pH и электропроводности. В таблице 1 – приведены результаты измерения показателей свойств гелевых основ с агар-агаром в зависимости от соотношения компонент системы через сутки после приготовления.

Таблица 1 – Результаты измерения показателей свойств гелевых основ с агар-агаром в зависимости от соотношения компонент системы через сутки после приготовления

Состав гелевой основы		Показатели свойств			
Агар-агар %	Вода %	pH	ppm	Электро-проводность, μS	Вязкость, Па·с
2,0	98	6,50	31	69	0,31
4,0	96	6,47	57	112	0,63
5,0	95	6,29	62	129	0,97
6,0	94	6,19	67	140	1,27
7,0	93	6,03	75	157	1,75
8,0	92	6,00	83	171	2,25
10	90	5,89	87	182	3,05
13	87	5,87	89	189	52,07
15	85	5,85	91	195	78,02

Анализируя приведенные в таблице параметры показателей свойств для гелей различных концентраций следует отметить, что с увеличением содержания агар-агара от 2 до 15 % электропроводность и вязкость геля возрастает, а pH снижается.

Полученные гелевые системы подвергались ультразвуковой обработке. Ультразвуковое воздействие способствует повышению однородности, снижению текстурированности и получению гомогенных наноэмульсий в результате чего снижается их вязкость[2]. На рисунке 1-представлена графическая зависимость вязкости в абсолютных единицах (Па·с) полученных гелевых систем от содержания агар-агара до и после ультразвуковой обработки.

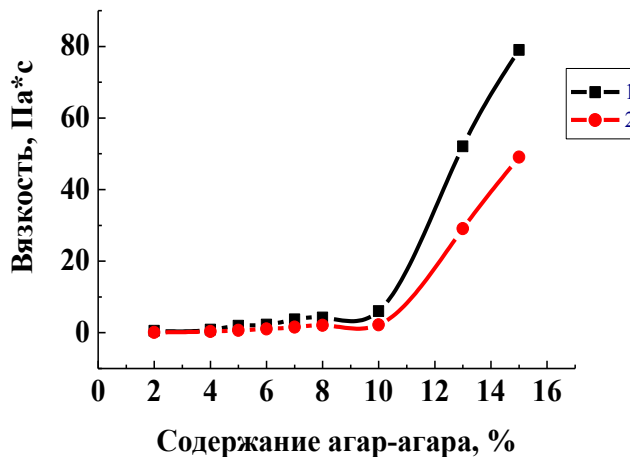


Рисунок 1- Изменение вязкости гелевой системы от содержания агар-агар через сутки после приготовления (1) и после УЗО (2)

Из полученных данных следует, что ультразвуковая обработка приводит к снижению вязкости и стабилизации ее значений в зависимости от содержания агар-агара в системе. Обработка гелевых систем в ультразвуковой установке в результате кавитационного эффекта [3] способствует также дезинфекции и водный раствор агар-агара приобретает биологическую стабильность при комнатной температуре. Полученные кривые свидетельствуют о том, что при содержании агар-агара от 4 до 6% гелевые системы относятся к мягким и являются наиболее подходящими для получения кремовой основы лечебно-косметического назначения.

Таким образом в результате проведенных исследований найдены оптимальные количества гелеобразующей добавки для подготовки лечебно-косметических систем на основе агар-агара, а также показана эффективность использования ультразвуковой обработки.

Литература

1. Евмешкина Т.В. ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АГАРА // Научное сообщество студентов XXI столетия. ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ: сб. ст. по мат. LVII междунар. студ. науч.-практ. конф. № 9(56) 2017. Россия, 2017. Стр.39-41.
2. Пат. 2477650 Российская Федерация, МПК В 01 J 19/10, В 01 F 11/02. Способ ультразвуковой кавитационной обработки жидких сред/ Геталов А.А., Делюхин Е.Е., Гиниятуллин М.М., Сироткин А.С.; заявитель и патентообладатели Геталов А.А., Делюхин Е.Е., Гиниятуллин М.М., Сироткин А.С. – № 2011130933/05; заявл. 25.07.11; опубл. 20.03.13, Бюл. № 8. – 10 с.
3. Абрамов О.В., Харбенко И.Г., Швегла Ш. Ультразвуковая обработка материалов. - М.: Машиностроение, 1984. - 346 с.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПИПЕРИДИНОКСИФОСФОНАТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ УДОБРЕНИЙ

Т.Е. Жарқынбек¹, Ю.Ю. Ким², Н.У. Қыстаубаева¹, В.К. Ю², Т.Е. Ли³

¹ *Казахстанско-Британский технический университет*

050000, г. Алматы, ул. Толе-Би, 59

e-mail: tolganay.zharkinbek@gmail.com

² *Институт химических наук им. А.Б. Бектурова*

Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,

³ *Институт биологии и биотехнологии растений*

Республика Казахстан, 050040, г. Алматы, ул. Тимирязева 45

Известно, что повышение урожайности сельскохозяйственных культур путем использования минеральных удобрений является важнейшей задачей агрохимии. Минеральные удобрения способствуют увеличению роста, а также повышению иммунитета растений, что приводит к увеличению стрессоустойчивости растений к негативным климатическим условиям местности их посадки. Для улучшения эффективности минеральных удобрений используют специальные модификаторы, которые в малых количествах дают возможность минимизировать энерго- и ресурсозатраты.

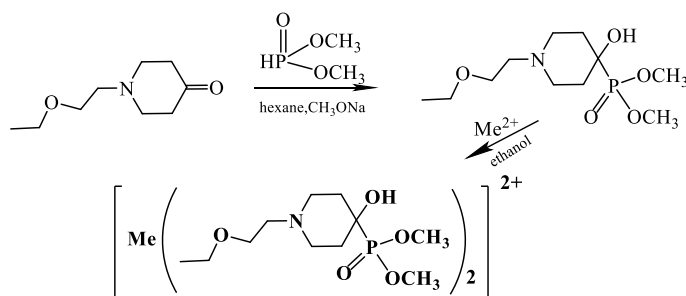
Фосфорорганические соединения известны своей высокой биологической активностью, некоторые из них нашли применение в сельском хозяйстве, где используются в качестве пестицидов и инсектицидов в борьбе с вредителями растений. Среди многочисленных типов фосфорорганических соединений большой практический и теоретический интерес представляют соединения, содержащие α -аминоалкилфосфорильные $(P(O)-C-N)$ фрагменты. Такие вещества зачастую обладают целым комплексом практически полезных свойств, а благодаря высокой реакционной способности, могут быть использованы в разнообразных синтезах [1].

Началом для создания модификаторов стало соединение – 1-(2-этоксипропил)-4-гидрокси-4-(диметоксифосфорил)пиперидина (Каз-6), которое впервые было синтезировано в лаборатории химии синтетических и лекарственных веществ Института химических наук им. А.Б.Бектурова [2]. Данное соединение в концентрации 10^{-3} % стимулирует развитие и увеличивает устойчивость растений к засухе, кроме того, повышает иммунитет у отравленных солями тяжелых металлов животных. Известно, что наличие микроэлементов в растениях является одним из важных показателей для хорошего и стабильного роста растений, а их содержание должно быть в малых количествах. Основой идеи данной работы послужила потенциальная возможность получения металлоорганического комплекса ионов переходных металлов, являющихся микроэлементами, с Каз-6 в качестве лиганда. Таким образом, цель настоящего НИР заключается в получении металлоорганических комплексов переходных металлов, а именно комплексов ионов меди, кобальта, никеля, молибдена и марганца, с Каз-6.

Экспериментальные задачи включали проведение следующих стадий: синтез стартового лиганда – 1-(2-этоксипропил)-4-гидрокси-4-(диметоксифосфорил)пиперидина, синтез металлоорганического комплекса в этаноле, и удаления растворителя путем высушивания в вытяжном шкафу.

Наработка Каз-6 проводилась в гексане в присутствии метилата натрия, не повышая температуру реакционной смеси выше $30^{\circ}C$ [2].

Для получения металлоорганических комплексов используются соли переходных металлов органических кислот (уксусная кислота), так как в сравнении с хлористоводородными солями растворимость первых в этаноле (растворитель) выше, что способствует лучшему протеканию процесса. Соль металла и лиганд в соотношении лиганд:металл = 2:1 помещают в пробирку в сухом виде в ультразвуковую баню на 30 мин для хорошего диспергирования реагентов и смешивания друг с другом.

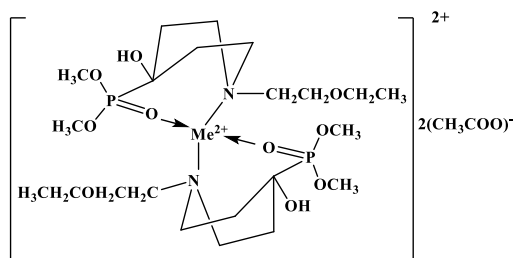


Затем добавляют растворитель в количестве 3-5 мл, и выдерживают в ультразвуковой бане в течении 2-3 ч. Причина выбора ультразвуковой бани, а не обычной магнитной мешалки, заключается в более эффективном смешивании компонентов при небольшом нагреве (40-50°C) реакционной смеси. В первых экспериментах с использованием более высоких температур (60-70°C) при механическом перемешивании с использованием магнитной мешалки наблюдалось восстановление ионов меди ($\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0$). По мере остывания наблюдается образование осадка и реакционную смесь оставляют при комнатной температуре до полного осаждения осадка. Образовавшийся осадок отделяют декантированием после центрифугирования. Осадок помещают в чашку Петри и высушивают при комнатной температуре в течение суток. Далее вещества помещают в эксикатор на 2-3 дня для полного удаления остатков растворителя. Предположительные комплексы представляют собой порошки, окрашенные в различные цвета: продукт с Co^{2+} – фиолетовый, продукт с Cu^{2+} – бирюзовый, продукт с Ni^{2+} – зеленый, продукт с Mn^{2+} – коричневый), комплекс Mo^{2+} является белым. Этанольный раствор ацетата кобальта окрашен в розовый, меди – бирюзовый, марганца – бежевый и молибдена – прозрачный цвет.

Оказалось, в инфракрасных спектрах полученных комплексов наблюдается сдвиг связи $\text{P}=\text{O}$ в высоковольтную область, что свидетельствует об ее участии в образовании комплекса.

К сожалению, спектроскопия ЯМР оказалась неприемлемым методом установления строения полученных металлокомплексов. Для доказательства наиболее вероятной структуры комплекса применен компьютерное моделирование полуэмпирическим методом РЗМ. Для быстрой оптимизации взяты модельные соединения 1-метил-4-(диметоксифосфорил)-4-гидроксипиперидина с ионом двухвалентного металла. В качестве комплексообразующего модельного соединения взяты ацетат переходного двухвалентного металла. Оказалось, что с ионом металла образуются связи атом азота и кислород на фосфоре лиганда, располагающие наибольшей электронной плотностью.

Таким образом, наиболее вероятной структурой комплекса 1-(2-этоксиэтил)-4-(диметоксифосфорил)-4-гидроксипиперидина с ионом двухвалентного металла является:



При образовании этих связей металл оказывается словно в «ловушке» между лигандами, и тем самым его концентрация минимизируется, что исключает токсическое влияние иона переходного металла на растения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Джиембаев Б.Ж., Барамысова Г.Т., Ахатаев Н.А., Жусупбекова Н.С., Аппазов Н.О., Тусипова У.С. Химия фосфорорганических соединений этилициклогексанового ряда – Алматы: Изд-во Нур-Принт – 2015. – с. 3 – 4, 40, 46 – 48.
- [2] Предпатент РК № 5011 // Пралиев К.Д., Ю В.К. Бюлл. РК, 1997. – №3.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Т.Р. Зияева, Н.А. Ан, Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Р.Г. Сармурзина

Satbayev University, Алматы, Казахстан
amtek@bk.ru

Одной из важнейших научно-технических проблем является коррозия металлического оборудования и установок, применяемых в технологических процессах, при воздействии на них коррозионно-активных сред, содержащих высокоминерализованные пластовые воды, сероводород, уголекислоту, кислород, кислые и основные продукты и т.д.. Острота этой проблемы возрастает ввиду того, что темп роста коррозионных потерь значительно превышает темпы роста производства металлов [1].

Наиболее эффективным и доступным методом предотвращения процессов кислотной коррозии является применение ингибиторов, поскольку при этом исключаются капитальные затраты на замену оборудования. Однако универсальные ингибиторы коррозии до сих пор не найдены и в каждом конкретном случае наибольший защитный эффект оказывает ограниченное число реагентов. В связи с этим были разработаны новые полимерные ингибиторы кислотной коррозии модификацией сополимеров малеинового ангидрида полиоксиэтилен сорбитан-триолеатом (Tween-85) и анилином. Синтез осуществлен в две стадии. На первой стадии методом каталитической этерификации осуществлено взаимодействие малеинового ангидрида с полиоксиэтилен сорбитан-триолеатом (Tween-85) в растворе диполярных апротонных растворителях [2]. В качестве катализатора исследованы третичные амины. На второй стадии амидированием карбоксильной группы анилином получено азотсодержащее соединение марки SMATWEEN-A [3].

Структура и состав сополимера охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа. На ИК-спектре полученного соединения, приведенное на рисунке 1, наблюдается появления новых полос поглощения. Так, полоса в области 3382 см^{-1} относится к колебаниям О-Н группы, полоса в области 1724 см^{-1} к колебаниям связи С=О в сложном эфире, 1640 см^{-1} относится к амидной связи (N-C=O, амид I). Полосы в области $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ароматического кольца. Полоса в области 1020 см^{-1} может быть отнесена к асимметричным колебаниям С-О-С в сложноэфирной связи (O-C=O). Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о наличии в соединении SMATWEEN-A элемента азота.

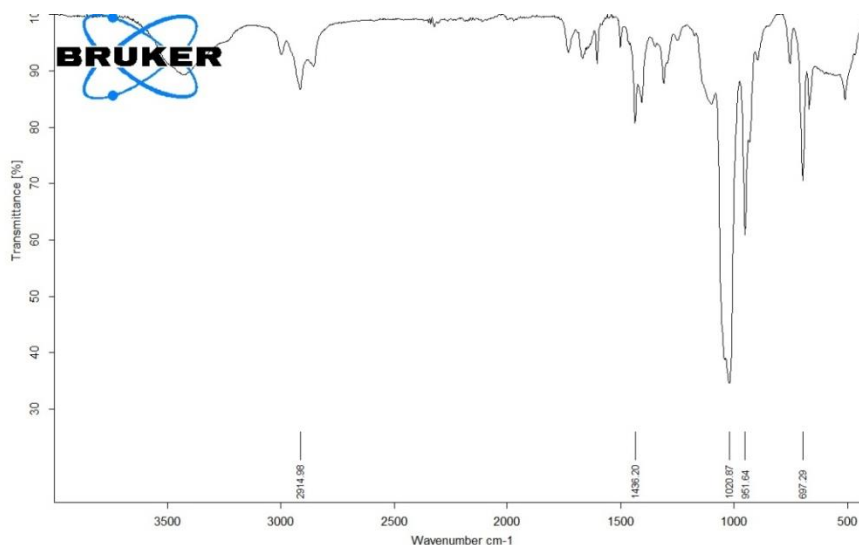


Рисунок 1 – ИК спектры соединения SMATWEEN-A

Анализируя структуру синтезированного соединения, предположено, что новый реагент может проявлять свойства ингибитора кислотной коррозии. В связи с этим проведены исследования по выявлению ингибиторной активности нового реагента на стальных пластинах марки Ст3.

По результатам исследований выявлено, что введение разработанного соединения на основе модифицированного сополимера малеинового ангидрида позволяет увеличить степень защиты стали от кислотной коррозии. Результаты исследований приведены на рисунке 2.

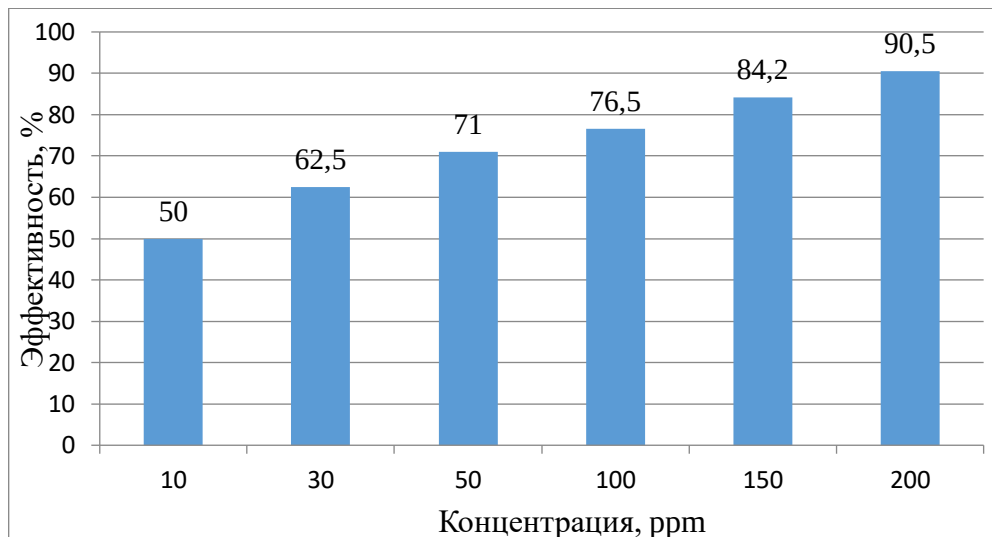


Рисунок 2 – Результаты испытания нового реагента SMATWEEN-A в 0,5 М растворе HCl

Отмечается, что ингибиторная эффективность возрастает с увеличением расхода реагента, и достигает 90,5% при расходе реагента 200 ppm по отношению к процессу коррозии в кислых средах, а также 91,2 % в нейтральных средах.

Таким образом, синтезированный реагент марки SMATWEEN-A сочетает в себе высокую эффективность ингибирования процессов коррозии в нейтральных и кислых средах, что позволяет использовать его в качестве реагента комплексного действия для защиты трубопроводов и оборудования нефтяной промышленности.

Литература

- 1 Шипигузов И.А., Колесова О.В., Вахрушев В.В. и др. Современные ингибиторы коррозии // Вестник ПНИПУ. – №1. – 2016. – С. 114-128.
- 2 1 Ye. Orazbekuly, G.I. Boyko, N.P. Lubchenko, S.A. Dergunov. Novel high-molecular multifunctional reagent the improvement of crude oil properties // Fuel Processing Technology. – 2014. – Vol. 128. –P. 349-353.
- 3 Ziyayeva T.R., Boyko G.I., Lyubchenko N.P., Sarmurzina R.G., Aukayeva V.N., Karabalin U.S., Tiyyessov D.S. New corrosion and scaling inhibitors based on modified maleic anhydride copolymers // VIII International symposium on specialty polymers. Karaganda, 2019. – P.81.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО РАСТВОРА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ КЛЕТОЧНОГО МАТЕРИАЛА

А.А. Имашева¹, С.К. Кабдрахманова², А.И. Шибанова³, К. Акатан¹,
Е. Шаймардан², Ж.А. Оспанова¹

¹Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Амурская 18/1

²Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева 22

Оздоровительный Центр Масимова, Ташкентский тракт 420

aidanaimash16@mail.ru

По информации 2018 года Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), в мире отмечается рост онкологических заболеваний [1]. Статистические данные показывают, что от онкологических заболеваний в Казахстане каждый год умирает около 15 тысяч человек [2]. Рак шейки матки – это болезнь репродуктивной системы женщины, характеризующаяся развитием на шейке матки злокачественной опухоли. Современная наука достоверно доказала, что рак шейки матки возникает из-за наличия в организме женщины вируса папилломы человека (ВПЧ). В большинстве случаев – примерно в 80% – раковое злокачественное новообразование развивается из выстилающих шейку матки клеток плоского эпителия [3].

Ранняя диагностика рака шейки матки у женщин без применения сложных методик и дорогостоящего оборудования является актуальной задачей здравоохранения Казахстана. Этому способствует специфика развития рака шейки матки, т.е. визуальная локализация опухолевого процесса [4]. Применение информативных методов диагностики, позволяет предотвратить развитие данного заболевания [5-6]. Наиболее информативным методом ранней диагностики патологических процессов шейки матки является цитологический метод при проведении массовых гинекологических осмотров женского населения [4]. Цитологическое исследование отличается получением информативной и точной важной информации для диагностирования рака шейки матки.

В жидкостной цитологии важным моментом является своевременная фиксация влажных мазков и предотвращение их высыхания, чтобы получить наиболее информативную картину при окраске мазков по Папаниколау. Раствор применяемый при цитологических исследованиях для фиксации биологического образца, является фиксирующим раствором для цитологических исследований или фиксатором для цитологического анализа. Фиксация обеспечивает стабилизацию тканевых(клеточных) структур и их уплотнение, прекращает аутолиз, стабилизирует локализацию структур [7]. Механизм действия фиксаторов основан на коагуляции белков и стабилизации липидов, и сохранении внутренней морфологии клеток.

Жидкостные монослойные цитологические препараты получают путем переноса клеточного материала из фиксирующего раствора на стекло с использованием методов центрифугирования, осаждения и/или фильтрации [8]. В последнее время на фармацевтическом рынке появились новые фиксирующие растворы, обеспечивающих сохранность клеточного материала [9]. Качественные цитологические препараты улучшают аналитический этап цитологического исследования, тем самым обеспечивает получению информативной картины для диагностики болезни. Все больше внимание ученых уделяется исследованиям фиксаторов которые состоят из нескольких реагентов и будут комплексно выполнять процесс стабилизации, при этом сохраняя качество, информативность и эстетичность и гарантировал бы сроки хранения цитологического материала

Нами проведено исследование по разработке оптимального фиксирующего раствора для хранения и транспортировки клеточного материала в области жидкостной цитологии с целью совершенствования технологии скрининга целевых групп женщин на предмет ранней диагностики рака шейки матки. В качестве основных компонентов были выбраны ацетон, изопропиловый и этиловый спирты и бидистиллированная вода. Установлены оптимальные соотношения компонентов, способствующих сохранению биологических материалов и получению более информативных материалов при диагностике рака шейки матки. Качественный состав полученного

стабилизирующего раствора были исследованы ИК–фурье- и ЯМР-спектроскопическими методами. Жидкостное цитологическое исследование способности хранения биологических материалов в различных промежутках времени показало удовлетворительный результат (таблица 1). Стабилизирующий раствор способен сохранить информативность клетки до 180 дней.

Таблица – Результат испытания на стабильность обосновывающий срок хранения стабилизирующего раствора для жидкостной цитологии

Показатель	Количество дней						
	1	10	30	60	90	120	180
Клеточность	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.
Дифференцировка клеток	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.
Структура клеток	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.
Стойкость окраски	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.
Окрашиваемость ядер	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.
Окрашиваемость цитоплазмы	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.	удовл.

В результате хранения и транспортировки клеточного материала, при сравнительных цитологических испытаниях были получены удовлетворительные микрофотографии с четким отображением фиксированных клеточных образцов. Сравнительный анализ стабилизирующего раствора с коммерческим фиксирующим раствором («Cell Scan», Корея) показал, что полученный нами раствор ничем не уступает по всем показателям, т.е. во всех случаях клеточный состав оставался стабильным, специфичность фиксирующего раствора составила 96,66%, а чувствительность 98,59% (таблица). В образцах присутствовали клетки поверхностного, промежуточного и глубоких слоев плоского эпителия, а также клетки железистого эпителия и метapлазированные клетки эпителия, дифференцированное окрашивание ядер и цитоплазмы сохраняется, в зависимости от степени зрелости эпителия.

Литература

1. <https://news.un.org/ru/story/2018/09/1338042>.
2. <https://informburo.kz/novosti/okolo-15-tysyach-kazahstancsev-umerli-ot-raka-v-2018-godu.html>.
3. И.Ш.Даубасова, О состояний заболеваемости и смертности рака шейки матки в РК, -Вестник КазНМУ-20.05.2013г.
4. М. Г. Леонов, Т. В. Шелякина, Л. В. Лукьянова, С. Н. Чернов, Исторические аспекты цитологического скрининга рака шейки матки // Волгоградский научно-медицинский журнал. - 4/2012.
5. Новик В. И. // Практическая онкология. 2010.- Т. 11, № 2.- С. 66-71.
6. Сельков С.А. Ранняя диагностика и лечение предраковых состояний шейки матки / С.А. Сельков, С.В. Рищук, Д.Ф. Костючек, Г.Н. Веденеева // Акушерство и гинекология. – №3. – 2005. – С. 17-20.
7. В.М. Кравченко, Г.С. Итин, Ю.И. Щербаха, Фиксирующая смесь для гистологических исследований нематод. RU № 2013141806/15, 11.09.2013г.
8. Н.Н. Волченко, Е.Н. Славнова, А.А. Тугулукова Применение различных вариантов жидкостных технологий в цитологии. – Клиническая лабораторная диагностика, № 6, 2013. – С. 23-40.
9. Seung-Myoung Son, Ji Hae Koo, Song-Yi Choi, Ho-Chang Lee, Yong-Moon Lee, Hyung Geun Song et al. Evaluation of urine cytology in urothelial carcinoma patients: a comparison of CellprepPlus® Liquid-Based Cytology and conventional smear. The Korean Journal of Pathology. 2012; 46: 68–74.
10. С.К. Кабдрахманова, К.К. Масимов, А.И. Шибанова, А. Кыдырмолла, Е. Шаймардан, Фиксирующий раствор для жидкостной цитологии. Патент KZ №2017/0166.1 от 13.03.2017г.

ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАСТЕНИЯ *CALLIGONUM APHYLLUM* (PALL) GUERKE

Г.М. Имекова, С.Б. Рахмадиева, А.К. Аширбекова

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
Республика Казахстан, 010010 г. Нур-Султан, ул. Сатпаева 2
imekova.g@gmail.ru*

Растения рода *Calligonum* L. богаты по своему составу биологически активными веществами и обладают целебными свойствами. Один из видов *Calligonum* L. *C. Polygonoides* обладает антиоксидантным, противомикробным и антибактериальным свойствам. Вид *C. Comosum* используется для лечения сахарного диабета и проявляет противоязвенные, гипогликемические, цитотоксические действия. На территории Казахстана произрастает более 65 видов жузгуна, одним из его ярких представителей является вид *Calligonum aphyllum* (PALL) Guerke, обладающий гипотензивными, противоопухолевыми и желчегонными свойствами. В связи с этим исследование данного вида представляет большой интерес, как источник БАВ.

Объектом исследования является субстанция из плодов растения *Calligonum aphyllum*, собранный в пустыне Большие Барсуки возле г. Шалкар Актюбинской области.

Были идентифицированы следующие группы биологически активных веществ: сапонины, алкалоиды, органические кислоты, углеводы и аминокислоты.

Качественной реакцией на пенообразование в растении были обнаружены сапонины. Данная реакция основана на способности сапонинов снижать поверхностное натяжение жидкости (воды). Это характерная проба, так как других веществ, обладающих такой способностью к пенообразованию, в растениях не встречается. Количественное содержание сапонинов в растении проводилось по известной методике, стандартом служил ГСО сапонин белый (квиллаевая кислота, производная олеоноловой кислоты), выделенный из *Quillaja saponaria*, фирмы Sigma. Спектрофотометрический контроль показал, что спектры поглощения сапонины белого имеют максимум при длине волны 205 и 280 нм, позволяет определить сапонины с использованием спектрофотометрии.

В исследуемом растении обнаружены алкалоиды, качественной реакцией с реактивом Драгендорфа, в результате которой выпал осадок оранжево-красного цвета. Для индольных алкалоидов характерна способность флуоресцировать в ультрафиолетовом свете. Этот способ можно использовать как экспресс-метод, так как в этом случае выявить алкалоиды можно в течение нескольких секунд. Алкалоиды индольного типа дают синее окрашивание с п-диметиламинобензальдегидом в растворе серной кислоты за счет образования соли (реактив Ван-Урка). Для количественного определения алкалоидов использовали метод нейтрализации. Алкалоиды из сырья экстрагировали 40 % спиртом этиловым, переводили алкалоиды в основания путем добавления щелочи и извлекали основания алкалоидов хлороформом. Метод спектрофотометрии, основанный на цветных реакциях индольных алкалоидов. В качестве основного реактива используется реактив Ван-Урка, так как интенсивность развивающейся окраски пропорциональна содержанию алкалоидов.

Для качественной идентификации органических кислот использовали метод бумажной хроматографии. Анализ проводили на хроматографической бумаге фирмы Watman, высота подъема фронта 8 см. 0,1г (точная навеска) субстанции растворили в 30% этиловом спирте. В качестве проб сравнения использовали стандартные образцы следующих органических кислот: лимонная, винная, щавелевая, янтарная и аскорбиновая. Хроматографическую бумагу с нанесенными пробами поместили в хроматографическую камеру, которую предварительно насыщали парами элюента. Согласно проведенным экспериментам, лучшее разделение было достигнуто в системе: этилацетат-уксусная кислота- муравьиная кислота- вода (100:11:11:25). Хроматограммы высушивали в сушильном шкафу до исчезновения запаха растворителя. Детектирующим элементом являлся 0,2% спиртовой раствор лакмоида. Органические кислоты проявлялись красными пятнами на синем фоне. Количественное определение свободных органических кислот основано на реакции нейтрализации органических кислот раствором гидроксида натрия установлением точки эквивалентности по фенолфталеину.

Качественное определение аминокислотного состава проводили методом ТСХ. Изменение цвета на сине-фиолетовый смеси предполагает наличие аминокислот.

Качественное определение углеводов в экстрактах листьев, стеблей и корней показало присутствие инулина, исследование проводилось качественной реакцией на инулин. Согласно реакции Победова – Молиша в экстрактах стеблей, листьев и корней содержатся углеводы, так как появляется фиолетовое кольцо на границе раздела двух слоев, за счет образования комплекса.

Качественное определение проводили методом одномерной хроматографии на бумаге с применением достоверных свидетелей и специальных проявителей. Проявители: раствор нитрата серебра, который, взаимодействуя с углеводами, окрашивает пятна в черный цвет. Готовили резорциновый проявитель, в результате взаимодействия образовалось окрашенное вещество.

Количественное определение содержания углеводов проводилось фенол-сернокислотным методом в пересчете на глюкозу. В основе метода лежит реакция взаимодействия фенольного гидроксила с спиртовым в первом положении углевода в кислой среде с образованием простого эфира.

ПИПЕРИДИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ ҚАТАРЫНАН ЖАҢА ДӘРІЛІК ПРЕПАРАТТАРДЫ ІЗДЕУ

Ұ.Б. Исаева^{1,2}, Г.С. Ахметова¹, Қ.Д. Пралиев¹, У.М. Датхаев², М.Т. Омырзақов³

^а«А.Б.Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ,
050010, Алматы, Ш. Уалиханов көш.106,
ulyajjan_1603@mail.ru

^бАО «Ұлттық медициналық университет» АҚ,
050012, Алматы, Төле би көш.88,

^в«GxPCompany» ЖШС,
050059/A15E2M1, Алматы, Аль-Фараби даңғ, 13 кв

Қолданылатын дәрілердің үлкен спектріне және жаңа препараттарды құрудағы қиындықтарға қарамастан, тиімді және сапалы биологиялық белсенді заттарды жасауға бағытталған зерттеулердің өзектілігі бүгінгі күні сөзсіз екені белгілі. Бұл мәселені шешудің себептері әртүрлі: адамның иммундық жүйесінің әлсіреуі, қауіпті вирустық инфекциялардың тез таралуы, қоршаған ортаның экологиялық жағдайының тозуы, сонымен қатар қауіпті микроорганизмдердің қолданыстағы дәрілік препараттарға тұрақтылығы.

Осыған байланысты синтетикалық органикалық химияның басым міндеттерінің бірі болжамды қасиеттер кешеніне ие, өзіндік құрылымы бар жаңа қосылыстарды синтездеу болып табылады. Жаңа тиімді дәрілік заттарды іздеу құрамында белгілі фармакологиялық қасиеттері бар заттарды өзгерту әдістерін немесе органикалық қосылыстардың мүлдем жаңа кластарын құру әдістерін қамтиды. Дамыған дәрілік заттардың ішінде белгілі фармакологиялық қасиеттерімен және жоғары бейімделуімен ерекшеленетін азотты гетероциклдерге ерекше назар аударылатындығын атап өткен жөн.

Потенциалды дәрілік заттың молекуласына қосымша фармакофор тобының енгізілуі оған қажетті биоактивтілікті «енгізіп», тіпті уыттылық сияқты жанама әсерлерді де азайта алады. Осыған байланысты циклопентан, циклогексан және фтор атомдарының қосымша енгізілген фармакофорлық тобымен жаңа пиперидин туындыларын синтездеу, олардың негізінде потенциалды биологиялық белсенді перспективасы бар жаңа препараттарды жасау практикалық қызығушылық тудырады.

Пиперидин сақинасы көптеген алкалоидты табиғи өнімдер мен дәріге үміткерлердің құрылымдық ерекшелігі болып табылады. Әдебиет деректерінен соңғы 10 жыл ішінде клиникалық және клиникаға дейінгі зерттеулерде мыңдаған пиперидин қосылыстары аталғандығы көрсетілген. Пиперидиндік нысандарда кездесетін әр түрлі функционалды және орынбасқан құрылымдар пиперидиндердің биологиялық қасиеттері гетероциклді сақинадағы алмастырғыштардың түрі мен орналасуына тікелей тәуелді деген жалпы қабылданған тұжырымдаманың негізін құрайды.

Фторорганикалық қосылыстарының химиясы теориялық және практикалық маңызды шешуші мәнге ие.

Көптеген зерттеулер құрамында фтор бар органикалық қосылыстардың биологиялық белсенділігі жоғары екендігі дәлелденді, нәтижесінде фторхинолон антибиотиктері, респеридон, фторфеназин, галоперидол және т.б. сияқты дәрілер құрылып, қазіргі таңда сәтті қолданылуда.

Осы саладағы жарияланымдар мен әсіресе патенттердің саны тез өсуде, олардың көп бөлігі ароматты және гетероциклді құрамында фтор бар орынбасқан қосылыстарға қатысты.

Бұл қызығушылық фторланған қосылыстардың фармакологиялық қасиеттерінің едәуір жақсаруына байланысты. Фтор атомын органикалық қосылыстардың молекулаларына енгізу олардың биожетімділігін, метаболикалық тұрақтылығын, липофильділігін арттырады, сонымен қатар осы заттардың мақсатты ақуыздармен әрекеттесу қабілетін жақсартады.

Көптеген жылдар бойы «А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ синтетикалық және табиғи дәрілік заттардың химиясы зертханасы пиперидин туындыларының ішінен жоғары тиімді және қауіпсіз дәрілерді қарқынды түрде іздеуде.

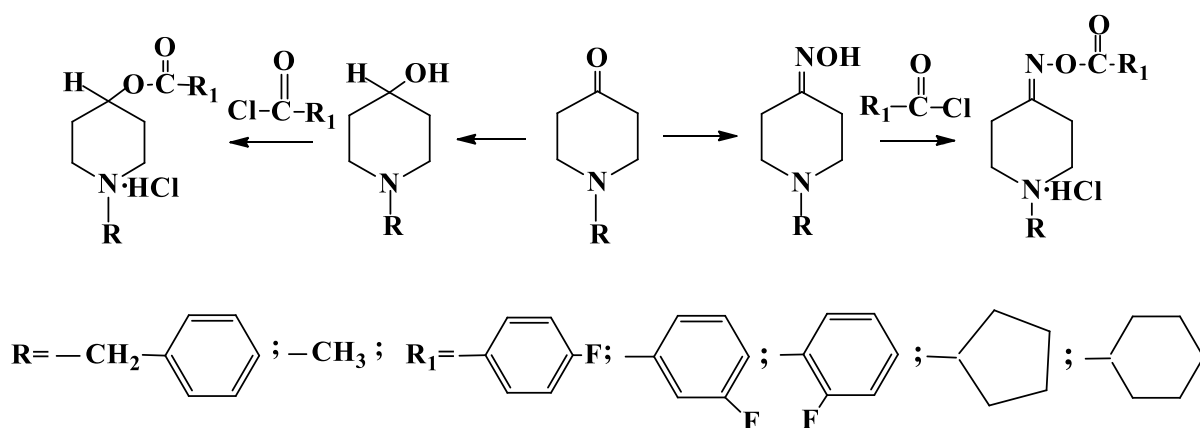
Карбон қышқылдарының оксимдері және олардың туындылары органикалық заттардың негізгі класстарының бірі ретінде танымал, олар кең спектрлі жаңа биологиялық белсенді

препараттарды іздеуге перспективті болып табылады. Сонымен қатар, оксимдер стереохимия, конформациялық талдау сияқты заманауи органикалық химияның іргелі мәселелерін зерттеу үшін, сондай-ақ қосылыстардың құрылымы мен қасиеттері арасындағы байланысты орнатуға ыңғайлы объект ретінде қызмет етеді.

Гидроксиламин гидрохлориді 1-бензил-4-оксопиперидинмен сілтілік қатысында этанолда реакция жасаған кезде сәйкес оксим алынды.

Фтор атомын енгізуде қосылыстардың фармакологиялық белсенділігіне әсерін түсіндіру үшін алынған кетоксимді 4-фтор-бензоилхлориді, 3-фтор-бензоилхлориді және 2-фтор-бензоилхлоридтерін ацилдеу арқылы пара-, мета-, орто-фторбензойқышқылдарының күрделі эфирлері синтезделді. Реакция абсолютті диоксанда қыздыру арқылы жүргізілді, кетоксимнің қатынасы: ацилдеуші агент 1: 1,5 алынды.

Пиперидин туындылары қатарынан жаңа дәрілік препараттарды іздеу мақсатында [1-метил-, 1-бензил-]пиперидин-4-он негізінде натрий борогидрид қатысында изопропанолда тиісті нәтижемен екіншілік спирттер алынды.



1-бензил-4-гидроксипиперидин негізінде 3-фтор-, 2-фтор-бензоилхлоридтермен ацилдеу жүргізу нәтижесінде, сәйкесінше мета-, орто-фторбензойқышқылының күрделі эфирлері алынды. 1-метил-4-гидроксипиперидинді циклопентан-, циклогексанкарбонилхлоридтердің артық мөлшерімен ацилдеу арқылы циклопентан-, циклогексанкарбонқышқылдарының күрделі эфирлері алынды. Реакция бөлме температурасында немесе диоксанда, хлороформда қыздыру арқылы бастапқы пиперидол немесе пиперидин кетоксиміндегі қышқыл хлоридтерінің әсерінен жүзеге асырылады.

Күрделі эфирлер суда, этанолда, ацетонда жақсы еритін ақ, кілегей түсті ұнтақ кристалды құрайды.

Синтезделініп алынған қосылыстардың құрамы мен құрылысы элементтік анализ, ИҚ мәліметтерімен, тазалығы – жұқа қабатты хроматографиямен нақтыланды.

Пара-, мета-, орто-фторбензойлы, циклопентан- және циклогексанкарбон қышқылдары күрделі эфирлерінің ИҚ спектрі $1736-1756\text{ см}^{-1}$ аралығында күрделі эфир карбонилінің қарқынды жұтылу жолағының пайда болуымен сипатталады, сонымен қатар $C=N$ тобы ($1610-1647\text{ см}^{-1}$) облысында, фенил топтарына байланысты $696-760\text{ см}^{-1}$ жұтылу жолақтары болады.

Биологиялық белсенділікке зерттелген қосылыстардың ішінде инфекцияларға қарсы әсері бар препараттар анықталды. *In vitro* тәжірибелеріндегі микробиологиялық зерттеулер барысында фторланған пиперидиндердің экспериментте алынған барлық микроорганизмдердің мұражай штамдарына әртүрлі дәрежеде микробқа қарсы белсенділігі бар екендігі түрлеріне қатысты: *S. aureus* ATCC 6538-P, *E. coli* ATCC 8739, *C. albicans* ATCC 10231 көрсетілді.

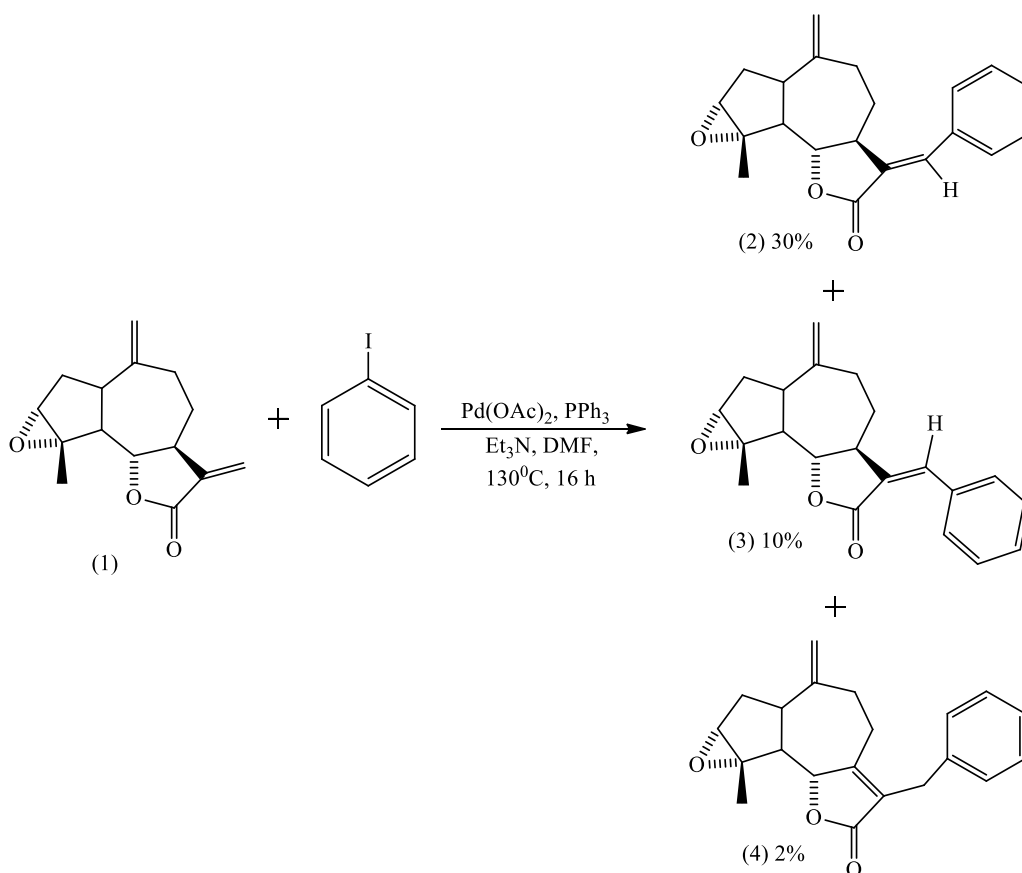
АРИЛИРОВАНИЕ ГВАЯНОЛИДА ЭСТАФИАТИНА СОЧЕТАНИЕМ ХЕКА

А.Н. Искандеров, Р.Н. Жорабеков, А.М. Касымова, М.Т. Нуртаева, Н. Мерхатұлы

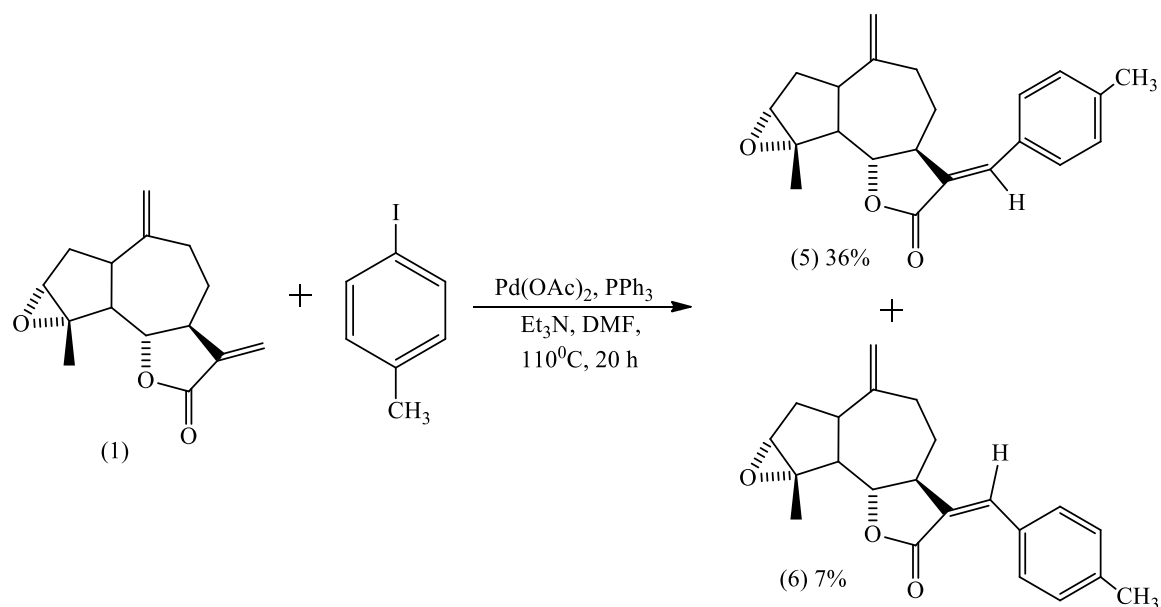
Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова
100028, Караганда, ул. Университетская, 28,
merhatuly@ya.ru

Синтетические превращения растительных метаболитов, приводящих к биологически активным производным, стали перспективным направлением органической химии [1-3].

В настоящей работе представлены результаты исследования реакции селективного арилирования эстафиатина (1) с использованием метода кросс-сочетания Хека и синтеза потенциально биологически активных 13*E*- и 13*Z*-арилзамещенных производных (2-6):



Гваянолид эстафиагин (1) выделен нами из надземной части тысячелистника благородного (*Achillea nobilis* L.) методом водной экстракции [1].



Строение полученных производных (2-6) установлены современными физико-химическими (УФ-vis-, ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C -, масс-спектрометрия) методами.

Литература

1. Н. Мерхатулы. Химия моно- и бициклических сесквитерпеновых γ -лактонов.- Караганда: «Гласир», 2015.-166 с
2. N. Merhatuly, A.N. Iskanderov, L.T. Balmagambetova. Rus.J. of Org. Chem. 2013, 49(9), 1405–1406.
3. N. Merhatuly, S.B. Abeuova, A.N. Iskanderov, A.T. Omarova, L.N. Toktarova. Rus. J. of Org. Chem. 2015, 51(11), 1664–1665.

СИНТЕЗ НОВЫХ АРИЛАЗУЛЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ КУМАДЫ

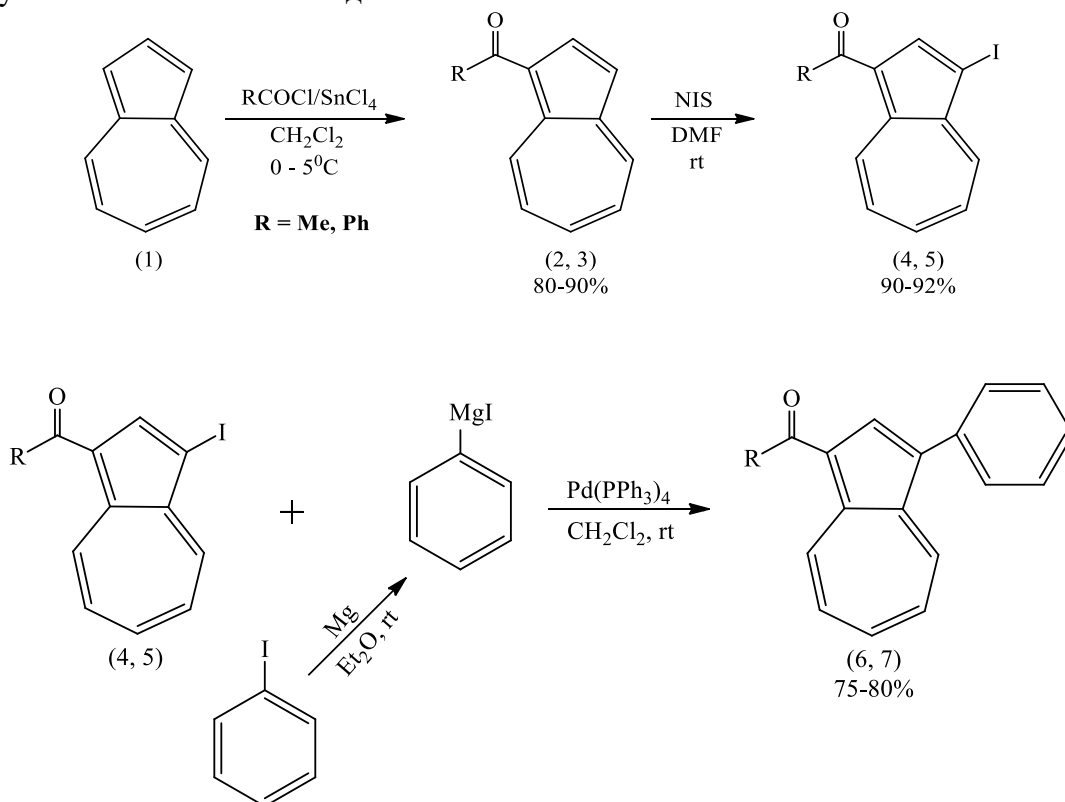
А.Н. Искандеров, Р.Н. Жорабеков, А.М. Касымова, М.Т. Нуртаева, Н. Мерхатұлы

Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова
100028, Караганда, ул. Университетская, 28,
merhatuly@ya.ru

Производные азулена (1), благодаря своим уникальным фотофизическим и окислительно-восстановительным свойствам, являются перспективными соединениями для дизайна современных функциональных материалов [1, 2]. Среди них наибольшим преимуществом обладают арилзамещенные азулены, поскольку арильные заместители существенно влияют на электронную природу исходной молекулы (1) посредством расширения π, π -сопряжения [3, 4].

В данной работе представлены результаты направленного синтеза новых потенциально фото- и электроактивных π -сопряженных 1-ацил-3-арил-азуленов (6) и (7), с хорошими 75-80% - ными выходами.

Как показано на схеме, ключевой стадией синтеза является реакция кросс-сочетания Кумады, катализируемое комплексом палладия:



Строение синтезированных соединений (2-7) были установлены современными физико-химическими (УФ-vis-, ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C -, масс-спектрометрия) методами.

Литература

1. F. Wang, T.T. Lin, C. He. J.Mater.Chem., 2012, 22, 10448-10451.
2. M. Oda, N.C. Thanh, M. Ikai. Tetrahedron, 2007, 63, 10608-10614.
3. K. Yamamura, Y. Honda, T. Kimura. Org.Biomol.Chem., 2004, 2, 1413-1418
4. J. Dubovik, A. Bredihhin. Synthesis, 2015, 47, 518-548.

ГИДРОЛИЗ НЕОЧИЩЕННОГО ШЕРСТНОГО ЖИРА (ЖИРОПОТА) В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Б.А. Касенова², С.Д. Дузелбаева¹, З.С. Ахатова², С.Р. Конуспаев¹¹КазНУ им. аль-Фараби,²КазНАУ, г. Алматы.batiha@mail.ru , srkonuspayev@mail.ru

Комплексное использование отечественного сырья и его переработка входит в перечень основных направлений стратегической программы развития «Казахстан 2030». Одной из традиционных отраслей экономики Республики Казахстан является овцеводство. Среди продукции овцеводства особое место занимает шерсть. При первичной обработке шерсти (ПОШ), помимо мытой шерсти, использующейся в текстильной промышленности, образуются промывные воды, куда переходит шерстный жир, содержание которого достигает до 25 % от веса шерсти. Шерстный жир представляет собой смесь сложных эфиров, а также в ее составе содержатся спирты, жирные кислоты и стеринны и является ценным сырьем для получения ланолина и его производных.

Благодаря тому, что в его составе содержится до одной трети сложных эфиров стеринных спиртов, ланолин может служить ценным сырьем для получения стеринных спиртов. Стеринные спирты в свою очередь являются сырьем для производства стероидных лекарственных препаратов, гормонов и кормовых добавок [1,2]. В этом отношении ланолин является наиболее перспективным сырьем для производства стеринных спиртов и, далее, на их базе - стероидных лекарственных препаратов и кормовых добавок [1,4].

Для получения стеринных спиртов ланолин необходимо подвергнуть гидролизу. При гидролизе ланолина наряду с солями жирных кислот образуются стеринные, терпеновые и алифатические спирты. Каждая группа спиртов состоит из пяти или шести соединений. Наиболее ценными среди них являются стеринные спирты, составляющие до 29% от суммы всех спиртов. Несмотря на то, что ланолин и его аналоги известны очень давно и находят широкое практическое применение, химический состав и взаимопревращения этих соединений остаются малоизученными [1-5].

Целью работы является разработка новых методов глубокой переработки шерстного жира.

Гидролиз шерстного жира в щелочной среде проводили в трехгорлой круглодонной колбе объемом 200-250мл с обратным холодильником, перемешивание проводили электрической магнитной мешалкой, 800-1000 оборотов в минуту. Эксперимент ставили в малых количествах с целью наработки и подбора оптимальных условий.

Таблица 1- Гидролиз ланолина при 80-90 °С различных концентрациях щелочи присутствии 50% этилового спирта

№ опыта	Масса жиропота, г	NaOH 5 %	C ₂ H ₅ OH 50 %	Гексан мл	t, мин/ час	T°С	Число омыления	Конверсия
1	1,0	10мл	10мл	-	1	80-90	11,22	88,7
2	1,0	10мл	10мл	-	1	80-90	10,05	89,9
3	1,0	10мл	10мл	-	1	80-90	3,97	96,03
4	5,0	10мл	10мл	-	1	80-90	47,1	52,9
5	5,0	10мл	10мл	-	1	80-90	74,31	55,69
6	5,0	10мл	10мл	-	1	80-90	22,44	77,56
7	10,0	10мл	10мл	-	1,5	80-90	39,55	60,5
8	10,0	10мл	10мл	-	1,5	80-90	37,06	62,9
9	10,0	10мл	10мл	-	1,5	80-90	37,02	62,9
10	10,0	10мл	10мл	5	2	80-90	32,73	67,3
11	10,0	10мл	10мл	5	2	80-90	32,73	67,3
12	10,0	10мл	10мл	5	2	80-90	31,68	68,4

В таблице 1 приведены данные опытов с различной массой исследуемого вещества, концентрации щелочи и времени. Концентрация этилового спирта во всех опытах был одинаковым.

При массе 1г жиропота, концентрации щелочи 5% , этилового спирта 50%, в пределах температур от 80 °С до 90 °С и время проведения гидролиза 1час без органических добавок конверсия омыление жиропота составило от 88,7% до 96%.

При массе 5г жиропота в выше упомянутых условиях конверсия омыления жиропота составляет от 52% до 77%.

А при увеличении массы исследуемого жиропота и концентрации щелочи до 10% и продлении времени до 1,5часа наблюдалось не заметное увелечение конверсии жиропота до 62%.

При добавлении в гидролизат органической добавки гексан и продлении времени до 2 часов конверсия омыления жиропота не привысило 68%.

Для предотвращения образования мицелл в систему вводили водно-спиртовую смесь этанола. Однако при этом конверсия ланолина не увеличивалась (таблица 2). Мы полагали, что коагуляцию системы может вызвать также и изменение температуры, поэтому подняли до 90 и 100 °С. С повышением температуры процесса существенного повышения конверсия ланолина не наблюдается, так при 90°С составляет 54,6 %, а при 100°С возрастает до 66,3 %. Однако такой процент конверсии нас не устраивал, так как необходимо было добиться количественного превращения ланолина. При повышении температуры гидролиза до 90°С глубина превращения ланолина увеличивается до 51-54,6 % при длительности опыта 6 часов. Следует отметить, что зависимость процента конверсии от длительности опыта не носит линейный характер. Это все результат образования эмульсии, которая наблюдается визуально.

Таблица 2- Гидролиз ланолина при 70 °С различных концентрациях щелочи в присутствии 40% этилового спирта

NaOH, %	Растворитель	T °С	Время, час	Число омылен.	Конверсия, %
3	Этанол	70	1	79,6	18,8
5	Этанол	70	1	74,3	24,2
10	Этанол	70	1	71,4	27,1
15	Этанол	70	1	69,6	29,0
18	Этанол	70	1	68,7	29,9
20	Этанол	70	1	66,1	32,5
20	Этанол	70	2	64,9	33,8
20	Этанол	70	3	63,5	35,2
20	Этанол	70	4	60,2	38,6
20	Этанол	70	6	58,9	39,9

Установлено, что в ходе перемешивания шерстный жир с водно-щелочным раствором идет образование устойчивой эмульсии (коллоида). Образование в системе эмульсии останавливает реакцию. В результате образования мицеллы, жировые частицы ланолина окружаются двойным электрическим слоем, состоящим из ионов натрия, гидроксильной группы и молекул воды, имеющих дипольный момент. Для разрушения мицеллы необходимо приложить извне потенциал, превышающий значение ξ -потенциала, характеризующего устойчивость мицеллы. Этого эффекта можно добиться введением в систему многовалентного катиона металла или изменением состава растворителей.

В нашем случае мы не могли приложить извне разность потенциала, поскольку система практически не проводит ток, а введение в систему многовалентных катионов металла значительно ухудшит возможность разделения продуктов гидролиза и добавить еще одну стадию их отделения. Поэтому мы остановились на возможности изменения состава растворителей, которые после реакции можно легко удалить из системы.

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛИНОПИПЕРИДИНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МОДУЛЯТОРЫ СЕРТОНИНА И/ИЛИ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА

**Ж.А. Кошетьова¹, Н.А. Жуманова¹, А.Е. Малмакова², К.Д. Пралиев²,
Т.М. Сейлханов³, В.К. Ю²**

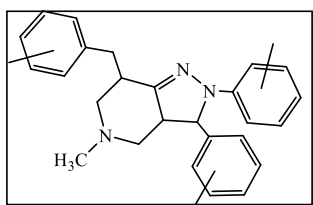
¹*Казахский национальный женский педагогический университет
050000, Казахстан, Алматы, ул. Айтеке би, 99,
e-mail: zhanar.kozhetova@gmail.com*

²*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,*

Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,

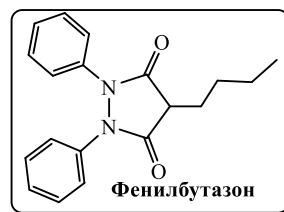
³*Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова
020000, г. Кокшетау, ул. Абая, 76*

В настоящем сообщении приводятся результаты НИР как продолжение исследований по синтезу триазабициклических систем с потенциальной спазмолитической активностью [1]. А предпосылками оказались сведения, что производные пиразолопиперидинов обладают широким



спектром биологического действия. В частности, наше внимание структуры, которые проявили свойство модуляторов серотонина (последний иначе называют «гормоном счастья») [2,3]. Кроме того, в этих же литературных источниках указывается, что найдены образцы, которые были эффективны для лечения болезни Альцгеймера. Авторы [2] особо выделяют синтезированные

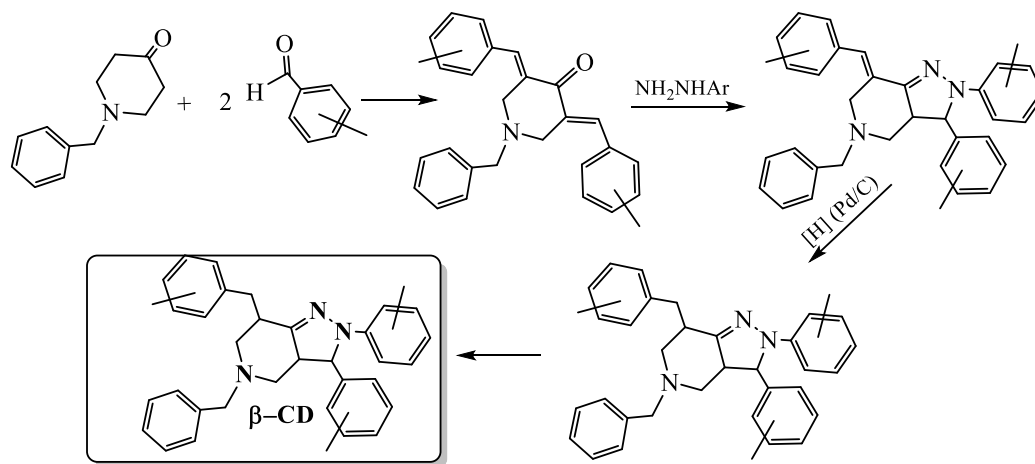
пиразолопиперидины, которые выгодно отличаются от фенилбутазона — лекарственного средства (нестероидный препарат), который оказывает противовоспалительное, жаропонижающее и болеутоляющее действие. Фенилбутазон особенно эффективен при лечении болезни Бехтерева, ревматоидном артрите и синдроме Рейтера, но имеет ряд серьезных противопоказаний к применению.



Низкая токсичность производных пиперидинпиразолина наряду с широким спектром высокой фармакологической активности также побуждает к продолжению дальнейших исследований.

В круг экспериментальных задач по получению новых производных на основе 1-бензил-4-оксопиперидина вошло введение арилсодержащих заместителей в цикл пиперидина, а также усложнение кольцевую структуру путем гетероциклизации диариденпиперидинов-4 в полициклические системы, содержащие «фармакофорные» фрагменты пиперидина и пиразолина, как потенциальные модуляторы серотонина и/или противовоспалительные средства.

Конденсация 1-бензил-4-оксопиперидина с ароматическими альдегидами с количественным выходом приводит к 3,5-дибензилиденпиперид-4-онам в присутствии щелочного агента. Изменение полосы поглощения карбонильной группы C=O исходного аминокетона и диенона (наличие сопряжения $\text{ArC}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}=\text{CAr}$) в инфракрасных спектрах достоверно свидетельствует протекание реакции.



Доступность диенонов делает их полезными субстратами для получения важных с биологической точки зрения гетероциклических соединений, в частности, пиразолинов. Циклизация 3,5-диарилиденпиперидин-4-онов с солянокислыми арилгидразидами дает ряд соответствующих 7-арилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2,3-диарил-5-бензил-2*H*-пиразоло-[4,3-*c*]пиридинам, в ИК спектрах которых наблюдаются полосы поглощения C=N (1580-1620 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹³C пиперидинопиразолинов наряду с синглетами C₇ и C_{7a} и дублетом C₁₂ углеродов двойной связи в более слабopольной части спектра появляется широкий синглет C=N-группы (143,0-160,1 м.д.) и дублеты C₃ и C_{3a} при 70,4-73,3 и 52,3-56,5 м.д. На основании РСА установлено, что в пиперидинопиразолине пиперидиновый цикл принимает конформацию искаженного кресла, где атомы N₅ и C_{7a} выходят из плоскости четырех других атомов цикла, а арильные заместители находятся в дипсевдoэкваториальном положении.

Показано, что ранее синтезированные пиперидинопиразолины [4] вызывают анальгезию (испытания проводились в сравнении с трамадолом. А замена N-этоксипиридина на N-аллильный и увеличение числа метоксигрупп в арильном заместителе увеличивает токсичность соединений, но не превышают таковую трамадола.

Для придания объектам исследований потенциала модулятора серотонина и/или противовоспалительного средства синтезированные 7-арилиден-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2,3-диарил-5-бензил-2*H*-пиразоло-[4,3-*c*]пиридины будут подвергнуты еще одной модификации – каталитическому гидрированию на палладиевом на угле катализаторе, и, возможно, получены и их β-циклодекстриновые комплексы.

Литература

1. Koshetova Zh.A., Malmakova A.A., Zhumanova N.A., Zhumakova S.S., Seilkhanov T.M., Yu V.K., Praliyev K.D. Triazabicycles as potential spasmolitics // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. - Saint Petersburg, Russia, September 9th - 13th, 2019. – P.299J. Krapcho, C.F. Turk, Bicyclic pyrazolines. Potential central nervous system depressants and antiinflammatory agents // J. Med.Chem.,- 1979- 22. - № 2, p. 207-210.
2. WO 2005040169 A2 20050506. Preparation of fused heterocyclic compounds as serotonin modulators / Carruthers, Nicholas I.; Chai, Wenying; Deng, Xiaohu; Dvorak, Curt A.; Kwok, Annette K.; Liang, Jimmy T.; Mani, Neelakandha; Rudolph, Dale A.; Wong, Victoria D. PCT Int. Appl. – 2005.
3. Reddy B.V., Sundari.J.S., Balamurugan. E., Menon. V.P. Prevention of nicotine and streptozotocin treatment induced circulatory oxidative stress by bis-1,7-(2-hydroxyphenyl)-hepta1,6-diene-3,5-dione in diabetic rats. //Mol. Cell. Biochem. 2009. 331. 127-331.
4. Пралиев К.Д., Ю В.К., Исакова Т.К. Молекулярный дизайн некоторых полиазетероциклов //Хим. журн. Казахстана. - 2004. - №4. - С.5-31.

НИР выполнена при финансовой поддержке МОН РК, грант AP 05131486

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1-ЭТИНИЛ-1-АМИНОЦИКЛОГЕКСАНА

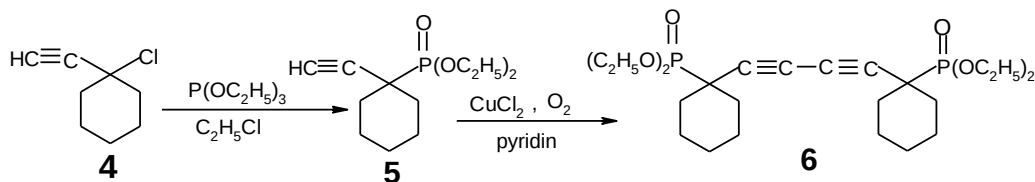
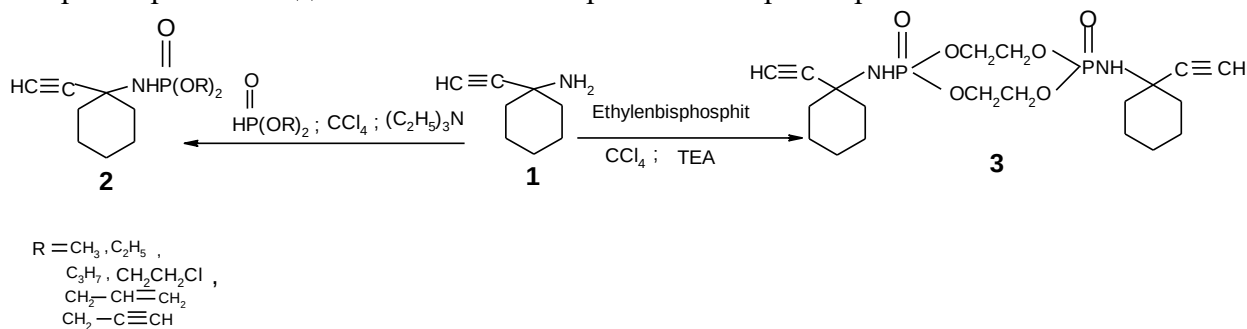
А.Б. Куандыкова, К. А. Досжанова, Б.Ж. Джиембаев

Казахский Национальный женский педагогический университет, г. Алматы

В Казахском Национальном женском педагогическом университете проводятся исследования по разработке методов синтеза, изучению реакционной способности и биологической активности непредельных фосфорорганических соединений. В результате этих работ были найдены новые классы фосфорорганических соединений, которые оказались перспективными в качестве регуляторов роста растений, бактерицидных препаратов, комплексонов и др.

Целью наших дальнейших исследований является разработка высокоэффективных методов синтеза функционально замещенных ацетилен-, азот- и фосфорсодержащих аминов алициклического ряда. Интерес к 1-этинил-1-аминоциклогексану (**1**) обусловлен, прежде всего, наличием в его молекуле нескольких реакционно-способных центров (аминогруппа, кратные связи), а также уникальными синтетическими возможностями для их химических модификаций с целью получения новых производных, потенциально обладающих биологической активностью и широким диапазоном их практического применения.

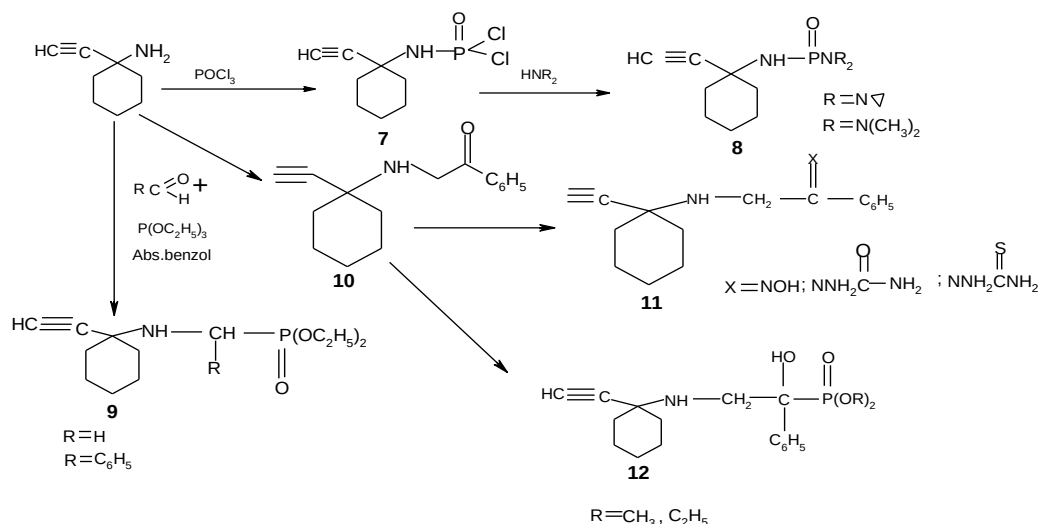
С целью выяснения влияния заместителей в фосфонатной группе на их биологическую активность, взаимодействием 1-этинил-1-аминоциклогексана (**1**) с диалкилфосфитами в условиях реакции Тодда-Атертона получен и охарактеризован ряд новых 0,0-диалкил-N-(1-этинилциклогексан-1-ил)амидофосфонатов (**2**). В спектрах ЯМР³¹P продуктов реакции (**2**) имеются синглетные сигналы соответствующие резонансу ядра фосфора в амидах диалкилфосфорных кислот. При взаимодействии амина (**1**) с этиленбисфосфитом с выходом 75% был получен и охарактеризован ранее не описанный (1,6-бис-этинилциклогексиламино)-1,6-диоксофосфорил-2,5,7,10-тетра-оксоциклодекан (**3**), который представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и в большинстве органических растворителях.



Впервые исследована реакция 1-этинилциклогексилхлорида (**4**) с триэтилфосфитом в условиях реакции Арбузова. В результате с выходом 77%, был выделен и охарактеризован 1-этинил-1-диэтоксифосфорилциклогексан (**5**), образование которого протекает по механизму перегруппировки Арбузова. Реакцию окислительного сочетания соединения (**5**) проводили в среде пиридина при добавлении каталитических количеств свежеприготовленной однохлористой меди и пропусканием через реакционную смесь кислорода в течение 5 ч. с выходом 85% был получен и охарактеризован 1,4-бис(1-диэтоксифосфорилциклогексил-1)бутадиин-1,4 (**6**). В спектре ИК соединения (**6**) отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний, соответствующих концевому ацетиленовому водороду, имеются полосы поглощения (P=O) 1260 см⁻¹, (P-O-C) 1060, 1040 см⁻¹ связи.

Симметричные триамиды фосфорной и тиофосфорной кислот R¹-N-P(X)(NR)₂ (X=O или S), содержащие у атома фосфора два одинаковых заместителя NR, представляют широко изученную

группу фосфор азотистых соединений, среди которых привлекают производные аминокциклогексана и аминокциклогексилалкановых кислот, проявляющие хемотростерилизирующее действие. В этой связи большой интерес представлял синтез и изучение новых потенциальных биологически активных соединений на основе 1-этинил-1-аминокциклогексана (**1**). Триамиды фосфорной кислоты (**8**) получены при взаимодействии 1-этинил-1-аминокциклогексана (**1**) с POCl_3 с последующим присоединением к образующемуся дихлорангидриду (**7**) этиленмина или диэтиламина. В спектре ЯМР ^{31}P соединений (**8**) наблюдаются сдвиги атома фосфора в области характерной для триамидов кислот фосфора.



С целью получения целевых продуктов фосфонметилирования исследованы реакции взаимодействия 1-этинил-1-аминокциклогексана (**1**) в тройной системе триэтилфосфит-альдегид (параформ, бензальдегид) -амин. Конденсацию проводили в среде абсолютного бензола с азеотропной отгонкой образующейся в результате реакции воды. В результате реакции фосфонметилирования амина (**1**) в трехкомпонентной системе получен ряд новых 1-алкиламиноалкилфосфонатов (**9**), представляющих интерес в качестве потенциально биологически активных веществ и имеющих перспективы для дальнейших химических трансформаций их молекул.

Для получения N-замещенных производных 1-этинил-1-аминокциклогексана (**1**) использована реакция алкилирования его α -бромацетифеноном и осуществлен синтез 1-этинил-1-аминофенацилциклогексана (**10**). Постановка данного исследования была продиктована возросшим интересом к методам синтеза ацетиленовых аминов с карбонильным фрагментом, что значительно расширяет исследовательские работы по получению их модифицированных производных, обладающих биологической активностью. N-Алкилирование (**1**) бромистым фенацилом проходит в среде ацетона при комнатной температуре в присутствии прокаленного K_2CO_3 в качестве акцептора HBr , образующегося в ходе реакции. Для завершения реакции смесь нагревали при температуре 45–50°C в течение 4 ч. при энергичном перемешивании. Выход (**10**) составил 84,0%. Исследованы реакции взаимодействия 1-этинил-1-аминофенацилциклогексана (**10**) с гидроксиламином, семикарбазидом, тиосемикарбазидом, которые подтвердили большую реакционную способность карбонильной группы фенацилового заместителя. Состав и строение оксима, семикарбазида и тиосемикарбазида (**11**) подтверждено данными элементного анализа и ИК спектрами.

Реакцией нуклеофильного присоединения диалкилфосфитов по карбонильной группе 1-этинил-1-аминофенацилциклогексана (**10**) в условиях основного катализа был осуществлен синтез гидроксифосфонатов (**12**).

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа ИК-, ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопии.

Синтезированные азот- и фосфорсодержащие производные представляют определенный интерес в качестве биологически активных соединений, часть из которых, в настоящее время, проходят испытания на различные виды активности.

СИНТЕЗ И РОСТСТИМУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСА ДИЭТИЛ[(3-(1Н-ИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)ПРОПИЛАМИНО)(2-ФТОРФЕНИЛ)МЕТИЛ] ФОСФОНАТА С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

А.Б. Қалдыбаева¹, А.Е. Малмакова², В.К. Ю², К.Д. Пралиев², Т. Ли³, Г.Д. Байбатырова²

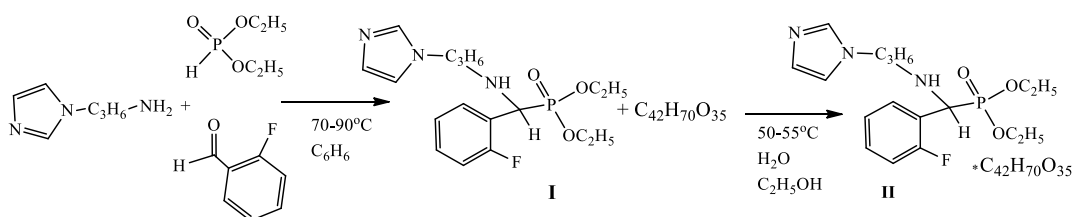
¹Казахский национальный женский педагогический университет,
050000, Казахстан, Алматы, ул. Айтеке би, 99, altin_28.94@mail.ru

²АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,
050010, Казахстан, Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106

³Института биологии и биотехнологии растений,
050040, Казахстан, Алматы, ул. Тимирязева, 45

В лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» ведутся работы по синтезу новых аминоксифонатов с целью поиска новых потенциально биологически активных веществ. Среди изученных аминоксифонатов выявлены высокоэффективные препараты с местноанестезирующим [1,2], анальгетическим [3] и лейкопоземистимулирующим [4] свойствами.

В настоящей работе взаимодействием 3-(1Н-имидазол-1-ил)пропиламина с 2-фторальдегидом и диэтилфосфитом в условиях однореакторной трехкомпонентной классической реакции Кабачника-Филдса в бензоле при 70-90°C с использованием насадки Дина-Старка получен диэтил[(3-(1Н-имидазол-1-ил)пропиламино)(2-фторфенил)метил] фосфонат (I).



Целевой диэтил[(3-(1Н-имидазол-1-ил)пропиламино)(2-фторфенил)метил]фосфонат представляет собой вязкое маслообразное вещество, для исследования биологической активности получен комплекс аминоксифоната с β-циклодекстрином (II) взаимодействием (I) с эквимолярным количеством β-циклодекстрина.

Для подтверждения индивидуальности и строения соединений были использованы методы исследования такие, как элементный анализ, ТСХ, рефрактометрия, ИК спектроскопия и спектроскопия ЯМР ¹³C.

Экспериментальная часть

Ход реакции и индивидуальность соединений контролируют методом ТСХ на окиси алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» в таблетках KBr и между пластинками KBr. Спектры ЯМР ¹³C исследуемых соединений в CDCl₃ записаны на спектрометре «JNM-ECA400» фирмы JEOL с рабочей частотой на ядрах водорода 400 МГц. Внутренний стандарт – ГМДС.

Синтез диэтил[(3-(1Н-имидазол-1-ил)пропиламино)(2-фторфенил)метил]фосфоната (I). В плоскодонную коническую колбу, снабженную насадкой Дина-Старка с обратным холодильником, помещают 2,1 мл 1-(3-аминопропил)имидазола в 185 мл абсолютного бензола. Затем последовательно добавляют 3,46 мл 2-фторбензальдегида и 2,86 мл диэтилфосфита. Смесь перемешивают в течение 20 мин при комнатной температуре. При постоянном перемешивании нагревают реакционную смесь при температуре кипения бензола в течение 37 ч. После отгонки растворителя получают 3,8 г (58 % от теоретического) диэтил[(3-(1Н-имидазол-1-ил)пропиламино)(2-фторфенил)метил]фосфоната (I) с R_f 0,11 (Al₂O₃, элюент – гексан : хлороформ - 1:3), n_D²⁰ 1,535.

Вычислено, %: С 55,28; Н 6,77. C₁₇H₂₅N₃O₃ PF.

Найдено, %: С 55,25; Н 6,80.

ИК спектр, см⁻¹: 1456 (ν_{C=C}); 1085 (ν_{C-N}); 1047 (ν_{P=O}); 758 (ν_{P-C}); 1085 (ν_{C-F}).

ЯМР С¹³ спектр, м.д.: 61,5 (СНР), 16,48; 16,5; 62,6; 62,9 ((P)OC₂H₅), 115,3; 115,5; 124,8; 128,2; 130,8; 162,2 (Ph), 120,0; 128,1; 137,6 (имидазол).

Комплекс диэтил[(3-(1H-имидазол-1-ил)пропиламино)(2-фторфенил)метил]фосфона-тас β-циклодекстрином(II). Для получения комплекса включения смешивают растворы 2 г диэтил[(3-(1H-имидазол-1-ил)пропиламино)(2-фторфенил)метил]фосфоната в 50 мл этилового спирта и 6,14 г β-циклодекстрина в 80 мл дистиллированной воды. Смесь помещают в сушильный шкаф, выпаривают этанол и воду при 50-55⁰С. Получают 7,88 г комплекса включения диэтил[(3-(1H-имидазол-1-ил)пропиламино)(2-фторфенил)метил]фосфоната с β-циклодекстрином (II) в виде белого порошка.

Вычислено, % : С 47,10; Н 6,30. С₅₉Н₉₅Н₃РFО₃₈

Найдено, % : С 47,30; Н 6,20.

ИК спектр, см⁻¹: 1454 (ν_{C=C}); 1033 (ν_{C-N}); 1158 (ν_{P=O}); 759 (ν_{P-C}); 1033 (ν_{C-F}).

Ростстимулирующая активность. Исследования проводились на модельных образцах яровой пшеницы *Triticumaestivum* сортов «Северянка», «Мирас» и «Казахстанская-10» из коллекции Института биологии и биотехнологии растений. Сорта «Северянка» и «Мирас» являются засухоустойчивыми сортами, а «Казахстанская-10» изучалась как стандарт.

В качестве основы для проращивания зерновых культур использовали воду. Опытные образцы закладывались в 15 повторностях для каждой культуры и испытуемого регулятора роста. В качестве контрольного варианта, использовали водопроводную воду, отстаиванную в течение трех суток. Продолжительность опыта составила 10 суток, согласно стандартным методикам.

Обработка яровой пшеницы сортов «Казахстанская-10», «Северянка» и «Мирас» проводилась в процессе прорастания семян, роста и развития проростков в течение 24 ч по общепринятым методикам.

Отмечено значительное стимулирование роста и развития проростков пшеницы сорт «Северянка» показал значительную стимуляцию роста и развития в присутствии САВ-31 - стебля примерно на 18,8% и корня на 64,3% (Таблица).

Таблица - Биометрические данные пшеницы трех сортов в контроле и в присутствии САВ-31; n=15

Пшеница	Казахстанская10		Северянка		Мирас	
	Дл.стебля	Дл.корня	Дл.стебля	Дл.корня	Дл.стебля	Дл.корня
Контроль	16,71±2,36	9,25±1,9	17,4±2,37	6,75±1,24	17,52±1,25	8,46±2,15
САВ-31	15,27±2,15	6,71±1,48	20,67±1,86 18,8%	11,09±2,64 64,3%	17,31±1,38	6,8±1,72
Байкал ЭМ-1	17,03±1,39 7,6%	7,78±1,39 7,3%	15,71±1,63 0,25%	7,39±1,29	15,03±1,27 0,7%	7,19±1,33

Литература

1. Патент на полезную модель №2979 РК. Диметил[(4-бензгидрилпиперазин-1-ил)(фторфенил)метил]фосфонат, обладающий местноанестезирующей активностью// Пралиев К.Д., Ю В.К., Малмакова А.Е., Далжанова Г.А., Ахметсадык О., Сатбаева Э.М., Амиркулова М.К., Кадырова Д.М. бюл. №27, 23.07.2018, 5 с.

2. Ю В.К., Малмакова А.Е., Даулетбай П., Пралиев К.Д., Жумакова С.С., Амиркулова М.К., Сатбаева Э.М., Кадырова Д.М. Новые фосфоорганические соединения как потенциальные анестетики Химический журнал Казахстана. – 2019 (1). – с. 76-84

3. Kystaubaeва N., Begimova G., Zharkynbek T., Rakhmatulina R., Praliyev K., Iskakova T., Zazybin A., Yu V. Novel α-Aminophosphonates as Candidates for Multi-Purpose Drugs //3rd Russian Conference on Medicinal Chemistry- Kazan. – **Sept. 28 to Oct. 03, 2017. – p.238.**

4. Патент на полезную модель № 2412 РК от 27.10.2016 г. Диметилловый эфир Р-[(диметоксифенил(-1-[4-фенилпиперазин)метил]фосфоновой кислоты, обладающий лейкопозстимулирующей активностью/ Пралиев К.Д., Бегимова Г.У., Бактыбаева Л.К., Ю В.К. бюл. №19, 16.10.2017, 5 с.

НИР выполнены при финансовой поддержке МОН РК, грант AP05131025/ГФ5.

CHAMERION LATIFOLIUM (L.) БИОЛОГИЯЛЫҚ АКТИВТІ ЗАТТАРЫН ЗЕРТТЕУ

А.Ғ. Қожантаева, А.Т. Байгазиева, С.Б. Рахмадиева

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
akmaral-muslim@mail.ru

Қазіргі таңда өркениетті елдерде дәрілік өсімдіктерді пайдаланудың өте бай тәжірибесі жинақталды. Өсімдік препараттары алмасу процесіне жеңіл енгізіледі және организмге тез қабылданады. Жүйелі дұрыс пайдаланған кезде зиянсыз, тәуелділік туындатады және өсімдіктерде таралған биологиялық активті заттар өзара бірін-бірі толықтырады. Қазіргі уақытта жаңа өсімдіктердің химиялық құрамының зерттелуі, оларды әр салада қолданылуы аса маңызды. Осыған орай, зерттеу жұмысымыздың мақсаты *Onagraceae* Lindl. тұқымдасына, *Chamerion* Adans. (синонимі – *Epilobium latifolium* L. Sp. Pl) тегіне жататын *Chamerion latifolium* (L.) өсімдігінің химиялық компоненттерінің зерттелуі болып табылады.

Зерттеу нысаны ретінде Алматы облысының таулы аудандарында өсірілетін *Chamerion latifolium* – өсімдігінің гүлденген кезеңдегі жинағы алынды. *Chamerion latifolium* өсімдігінің алдын ала кептірілген және майдаланған бөліктері (гүлі, жапырағы, сабағы) алынды. *Chamerion* тегінің гербарлық коды 5796, гербарлық үлгісі ҚР-ның БҒМ Ботаника және фитоинтродукция институты ресурстарды басқару бөлімінде сақталған. *Chamerion latifolium* шикізатының сапасын анықтау үшін өсімдіктің жер үсті бөліктері (гүлі, сабағы, жапырағы) зерттеуге алынды.

Chamerion latifolium өсімдігінің сапалық көрсеткіштері (ылғалдылығы, күлдігі, экстрактивті заттар) мөлшері анықталды.

Chamerion latifolium өсімдік шикізатының сапалық көрсеткіштері

Өсімдік шикізатының жер үсті бөліктері	Ылғалдылығы, %	Жалпы күлдігі, %	Экстрактивті заттар, %
Гүлі	9,78	5,32	16,8
Жапырағы	6,78	4,61	15,9
Сабағы	10,7	5,06	11,1

Chamerion latifolium өсімдігінің минералдық құрамын анықтауда спектрлік анализдерден индуктивті-тоқулы плазмасы бар маркасы ЭРИДАН-500 ICP-спектрометр приборында, масс-спектрометрия тәсілі қолданылды.

Минералдық құрамды зерттеу нәтижесі бойынша мынандай қорытынды жасауға болады, өсімдіктің жер үсті бөліктеріндегі (гүл, жапырақ, сабақ) 41 элементтің құрамы анықталды. Макроэлементтер Р, Ва, Al ; микроэлементтер Zn, Cu, Ni; ультрамикроэлементтер Ga, Tl, Sr өсімдіктің барлық бөліктерінде ең көп мөлшерде екендігі анықталды. Ag, As, Nb, Pb, Se, Sn, Y, U, W, V, Yb ультрамикроэлементтері өсімдіктің құрамының барлық бөліктерінде 0,05-0,1 мг/кг кездеседі. Молибден микроэлементі 1,08 мг/кг өсімдіктің жапырағында, бор элементі 20,98 мг/кг жапырағында 12,64 мг/кг сабағында, темір өсімдіктің барлық бөліктерінде, висмут сабағы мен гүлінде көп кездеседі. Алюминий өсімдіктің басқа бөліктерінде қарағанда жапырағында көп мөлшерде кездесетіндігі белгілі болды.

Минералды құрамды анықтау анықтау барысында ауыр металдарға сараптау жасалды. Өсімдіктердің барлық бөліктерінде ауыр металдар: қорғасын, мышьяк, ванадий, кадмий, кобальт, мырыш, мыс мына мөлшерде табылған 0,05-9,04 мг/кг.

Ауыр металдарды зерттеу барысында және оларды МЫК мәліметтермен салыстырғаннан соң, шикізаттардағы концентрациялар межелі ықтимал концентрациялардан аспайды деген қорытынды жасауға болады.

Chamerion latifolium өсімдік шикізатында көмірсулардың сапалық және сандық талдауы жүзеге асырылды. Анықтауды БСС (40:12,5:29) еріткіштер жүйесінде ЖҚХ-да жүргізілді.

Chamerion latifolium өсімдігінің бос көмірсуларды анықтау нәтижелері бойынша R_f мәндері және түстері бойынша: арабиноза, глюкоза сәйкес келді.

Chamerion latifolium өсімдік шикізатының ауыр металдар құрамы

№	Элементтер	Өсімдіктің жер үсті бөліктері			МЫК мг/кг
		Жапырақ мг/кг	Гүлі мг/кг	Сабағы мг/кг	
1	Қорғасын	<0,1	<0,1	<0,1	10
2	Мышьяк	<0,1	<0,1	<0,1	2
3	Ванадий	<0,1	<0,1	<0,1	15
4	Кадмий	<0,05	<0,05	<0,05	8
5	Кобальт	<0,1	<0,1	<0,1	23
6	Мыс	9,04	8,58	6,34	35
7	Цинк	<5	<5	<5	10

Бос көмірсулардың хроматограммада жылжуы және белгілеу реакциясы

№	Үлгілер	R_f (БСС)	о-толуидин айқындағыш
1	Гүлі (1)	0,79	қызғылткүлгін
2	Арабиноза	0,84	қызғылткүлгін
3	Глюкоза	0,87	сұр
4	Жапырағы	0,80	сұр
5	Галактоза	0,80	күлгін
6	Ксилоза	0,88	қызғылткүлгін
7	Сабағы	0,88	сұр
8	Лактоза	0,77	күлгін
9	Мальтоза	0,88	күлгін
10	Рамноза	0,89	сары
11	Сахароза	0,88	күлгін
12	Фруктоза	0,86	күлгін

Chamerion latifolium өсімдік шикізатында көмірсулардың сандық мөлшері фенол күкірт қышқылы қатысында спектрофотометриялық әдіспен анықталды.

Көмірсулардың сандық анализ нәтижелері бойынша көмірсулардың көп мөлшері өсімдіктің жапырағында екенін байқауымызға болады.

Chamerion latifolium өсімдік шикізатындағы көмірсулардың сандық мөлшері

Өсімдік	Сынаманың массасы, г	Оптикалық тығыздығы	Көмірсулардың мөлшері, %
Гүлі	1,000	0,0603	1,52
Жапырағы	1,000	0,0744	1,82
Сабағы	1,000	0,0280	0,71

Chamerion latifolium өсімдігінің ылғалдылығы мен жалпы күлділігі, қоспаларының мөлшері, көмірсулардың сандық, сапалық анализіне және минералдық құрамы бойынша 41 элементке талдау жасалынды. *Chamerion Adans* өсімдігінің маңыздылығы тегінхалықтық медицинада бас ауыру, зат алмасу процестерінің бұзылуында қолданылады және асқазан аурулары үшін пайдаланылады. Жер үсті бөлігін қайнатып шай ретінде ішеді. Асқазан ішек жолдарынан басқа ұйқысыздыққа қарсы және қанды тоқтатуда қолданылады.

ҚАРАСОРА (*CÁNNABIS*) ӨСІМДІГІНЕН ОРГАНОСОЛЬВЕНТТІК ӘДІСПЕН ЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУДЫҢ ТИІМДІ ЖАҒДАЙЫН АНЫҚТАУ

А. Қыдырмолла¹, С. Қабдрахманова², М. Абилев¹, Ж. Ибраева³, А. Вураско⁴,

¹С. Аманжолов атындағы ШҚМУ, Өскемен, Қазақстан

²Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

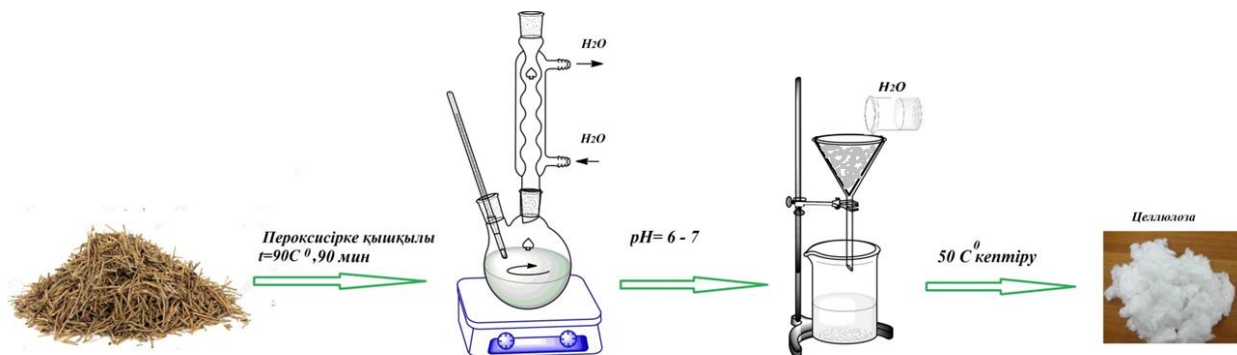
³Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті

⁴Урал мемлекеттік орманышылық университеті, Уральск, Ресей
ahnur.hj@mail.ru

Соңғы жылдары ғылым мен техниканың әр түрлі саласында бір жылдық өсімдіктермен материалдардан целлюлоза алуға деген қызығушылық күннен күнге арта түсуде. Кейінгі жылдарға дейін биомасса қалдықтарының негізгі бөлігі энергия көзі ретінде ретінде ғана қолданылса, қазіргі уақытта жыл сайын 75 миллион тоннадан астам целлюлозалық талшық алу осы өсімдіктермен шикізаттарды пайдалану арқылы жүзеге аспақ [1-2]. Осыған байланысты синтетикалық талшықтардың негізгі бөлігін целлюлоза негізіндегі композиттермен алмастыруға басты назар аударылуда [3-5]. Целлюлоза алуға ағашты шикізат ретінде қолдану қымбат және оны қалпына келтіруге ұзақ уақыт қажет екенін, сонымен қатар республикамызда орман алқаптарының аз екендігін ескерсек, бір жылдық өсімдіктерді қолдану арқылы целлюлоза арудың өзектілігі күмән келтірмейді.

Қазақстанда кең таралған өсімдіктің бірі – қарасора (*Cánnabis*). Қарасораның емдік қасиетінен басқа, одан талшық алу технологиясының жолға қойылғаны белгілі. Сондықтан қазіргі кезде елімізде қарасорадан қағаз алу технологиясын дайындау үрдісі кең етек алып отыр [6]. Осы орайда Қазақстан Республикасының Шығысында кездесетін қарасорадан тиімді әдісті қолдана отырып, целлюлоза алу өзекті мәселенің бірі болып табылады.

Зерттеу жұмысында органосольвенттік тотықтыру әдісімен қарасора сабағынан целлюлоза алудағы тиімді гидромодуль мен алынған целлюлоза шығымы және сапасы зерттелді. Зерттеуге Шығыс Қазақстан аумағында өсетін қарасора өсімдігі (лат. *Cánnabis*) алынды. Жиналған қарасораны бөлме температурасында кептіріп, қарасораның сабағын тамыры мен жапырағынан тазартып ұзындығы 1 см болатындай етіп кесілді. Қарасорадан целлюлоза алу 1-суреттегі схема негізінде [7] әдістеме бойынша жүргізілді. Шикізат ретінде целлюлоза мен еріткіш ретінде қолданылған пероксиді қышқылы (m/V , g/ml) әр түрлі атап айтқанда: 1/8, 1/10, 1/12, 1/14, 1/16, 1/18, 1/20, 1/22 қатынастағы мөлшерлері қолданылу арқылы алынған целлюлозаның құрамы мен шығымы анықталды (кесте 1). Тиімді гидромодульді анықтау үшін 1см етіп кесілген қарасора сабағын жоғардағы шикізат/еріткіш қатынастарында алып, 90С⁰ температурада 90 минут үздіксіз араластыра отырып қайнатылды. Дайын болған қоспа бөлме температурасына дейін суытып, сүзіп, дисстиленген сумен рН ортасы бейтарап болғанша жуылды. Алынған целлюлозаны бөлме температурасында толық кепкенше қалдырылды.



1-сурет. Органосольвенттік тотықтыру әдісімен целлюлоза алу схемасы

Алынған целлюлозаның құрлымдық және кристалдық ерекшеліктері Simex FT-801 ИҚ-фурье спектрометрінде мен XPertPRO рентген дифрактометрінде зерттелді. Целлюлозаның ылғалдылығы MEMST 16932, α -Целлюлоза MEMST-6840-78, қалдық лигнин MEMST-11960-76, гемицеллюлоз (MEMST 9002) бойынша анықталды.

1-кесте. Cannabis өсімдігінен органосольвенттік әдіспен әр түрлі гидромодуль бойынша алынған целлюлоза сапасының көрсеткіштері

Оптималды гидромодуль, шикізат:еріткіш, г/мл	Целлюлоза көрсеткіштері				
	шығымы, %	Ылғалдылығы, %	α -целлюлоза, %	Қалдық лигнин, %	Гемицеллюлоза, %
1/8	38.9	2.77	68	13.5	21.2
1/10	42.2	2.68	74.9	13.2	18.1
1/12	46.6	2.78	85.4	11.4	15.8
1/14	50.6	2,78	91.2	7.3	13.87
1/16	50.6	2.79	90	7.8	13.91
1/18	49.8	2.73	89.8	7.6	14.01
1/20	50.6	2.71	90.2	7.5	13.91
1/22	48	2.7	87.8	8.3	14.5

Органосольвенттік тотықтыру әдісімен қарасора сабағынан целлюлоза алудағы оптималды гидромодуль мөлшері, атап айтқанда шикізат:еріткіш қатынастары 1:14 екендігі және бұл жағдайда целлюлозаның шығымы 50,6%, ылғалдылығы 2,78%, α -целлюлоза мөлшері 91,2%, қалдық лигниннің мөлшері 7,3%, гемицеллюлоза 13,87% екендігі анықталды (кесте 1). Кестеден 1:20 қатынастағы целлюлозаның мәндері оптимальді гидромодуль 1:14 қатынастың мәндеріне жақын екенін көреміз. Дегенмен, 1:20 қатынаста еріткіштің мөлшері 1:14 қатынаспен салыстырғанда көп және целлюлозаның мәндері аздап кіші болуы себепті 1:14 қатынас оптимальді деп белгіленді.

Әдебиеттер

- 1 Zhu H., Luo W., Ciesielski P.N., Fang Z., Zhu J.Y., Henriksson G., Himmel M.E., Hu L. Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices and Energy Applications. Chem. Rev., 2016, 116 (16), 9305–9374.
- 2 Huda S, Reddy N, Karst D, Xu W, Yang, W, Yang Y. Non-traditional biofibers for a new textile industry. J. Biobased Mater. Bioenergy 2007; 1 (2): 177–190.
- 3 Ewa Kopania, Justyna Wietecha, Danuta Ciechańska. Studies on Isolation of Cellulose Fibres from Waste Plant Biomass. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2012; 20, 6B (96): 167-172.
- 4 Samaneh Sadat Maleki, Kourosh Mohammadi, Kong-shu Ji. Characterization of Cellulose Synthesis in Plant Cells. Volume 2016, Article ID 8641373, 8 pages
- 5 Kopania E, Wietecha J, Ciechańska D. Studies on Isolation of Cellulose Fibres from Waste Plant Biomass. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2012; 20, 6B (96): 167-172.
- 6 А.В.Шахворостов, Ж.Е.Ибраева, С.Е.Кудайбергенов Вследствие физико-химических свойств целлюлозных материалов, полученных из недревесного однолетнего растительного сырья // Новости науки Казахстана. № 3(133). 2017, С. 132-140.
- 7 Irina Shapovalova, Alesya Vurasko, Lev Petrov, Eduard Kraus, Heinrich Leicht, Michael Heilig, Oleg Stoyanov. J. APPL. POLYM. SCI. 2017, 1-8.

СОЗДАНИЕ ФИТОПРЕПАРАТА «ВИТИН» И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

В.Д. Назарова, А.У. Бектемисова, В.И. Усков

Северо-Казахстанский государственный университет им.М.Козыбаева, г. Петропавловск

Флавоноиды являются продуктами жизнедеятельности растений. Они обнаружены во всех семействах высших растений (споровые, голосемянные, покрытосемянные), а также во мхах, зелёных водорослях и папоротниках. Флавоноиды содержатся в овощах, фруктах, цветах, семенах, стеблях и корнях растений. Они не были обнаружены только в грибах и лишайниках. В настоящее время в семействе флавоноидов насчитывается свыше 8000 изученных соединений. Флавоноиды не только действуют на организм человека, но и обладают свойствами быстрой эвакуации и отсутствием кумуляции. Флавоноидные препараты рекомендованы не только для лечения сосудистых заболеваний, но и их профилактики. Одновременно с действием на сосуды флавоноиды известны как слабые кардиотонические средства. Они способны замедлять ритм сердца и увеличивать амплитуду сердечных сокращений. Интерес вызывает так же противовоспалительное действие флавоноидов, с которым связаны их противоязвенное, ранозаживляющее, жаропонижающее и вяжущее действия. К примеру, флавоноиды эфедры горной и щавеля конского обладают противовоспалительной активностью, уменьшая при этом проницаемость сосудов. Учеными установлено, что флавоноиды обладают ранозаживляющим противовоспалительным и желчегонным действием и не являются токсичными веществами. Флавоноиды обладают способностью преодолевать барьер лекарственной устойчивости, восстанавливая эффективность лекарственных препаратов. В последние годы наблюдается рост числа бактериальных штаммов, устойчивых к антибиотикам, что создает дополнительные трудности в лечении многих заболеваний [1].

Развитие научных исследований в области биофармации убедительно показывают, что важное значение для эффективного лечения заболеваний имеет правильно выработанная лекарственная форма, которая обеспечивает удобство применения и целенаправленное использование активного вещества, содержащегося в препарате. С этой точки зрения использование полимерных материалов для создания более совершенных лекарственных форм в виде биорастворимых лекарственных пленок открыло новые возможности для применения как новых, так и давно известных лекарственных средств. Уровень медицинских технологий является движущей силой развития науки и техники, в частности, химии биополимеров. Успех многих хирургических операций во многом зависит от послеоперационного ухода за раной, то есть от качества перевязочных средств. В настоящее время ассортимент перевязочного материала значительно расширился. В связи с этим задача создания раневых покрытий, обладающих комбинированным лечебным действием, является наиболее важной и перспективной. Покрытия, созданные на основе синтетических и натуральных полимеров, содержащие иммобилизованные ферменты, антимикробные или иные лекарственные вещества, уже на протяжении многих лет, занимают в медицине ведущие позиции. Целесообразность создания покрытий с таким комплексом свойств является патогенетически обоснованной, так как в первой фазе раневого процесса необходимо подавление воспаления и очищение раны от некротических масс [2].

Пленки позволяют значительно уменьшить разовые и курсовые дозы лекарственных веществ, так как действуют непосредственно на зону патологии или максимально близко к ней. В результате лекарственное вещество высвобождается в заданном месте. Лекарственные пленки являются также перспективными для достижения общего действия препарата на организм, так как у человека слизистые оболочки полостей и органов имеют богатую сеть кровообращения. Природные полимеры желатин, агар-агар, казеинат натрия широко применяются для получения лекарственных пленок. Желатин благодаря его достаточной физиологической индифферентности, отсутствию видовой специфичности и высокой гелеобразующей способности, используется в медицине для создания лекарственных пленок. Применение пленок не требует широкого привлечения помощи медицинского персонала и может проводиться амбулаторно, в домашних условиях, на рабочем месте, в полевых условиях. Врачи и пациенты отмечают удобство применения пленок, в сокращении времени, в снижении трудоемкости процедуры лечения, в экономичности расхода

лекарственного вещества и в уменьшении стоимости лечения по сравнению с применением других лекарственных средств .

Особый интерес представляют раневые покрытия плёночного типа из поливинилового спирта (ПВС), достоинством которых является пластичность, обеспечивающая хорошее моделирование повязки на раневой поверхности. В случае, получения прозрачных пленок представляется возможность осуществлять визуальный контроль за состоянием раны. На кинетику десорбции из пленок антимикробных веществ влияет сродство лекарственного вещества к полимеру – носителю [3]. К современным раневым покрытиям относятся пленки. Раневое покрытие, как перевязочный материал, должно отвечать следующим требованиям: создавать оптимальную микросреду для заживления ран; предотвращать проникновение микроорганизмов в рану; иметь эластичность, возможность моделирования поверхностей со сложным рельефом; не обладать пирогенным, антигенным и токсическим действием; не иметь местного раздражающего и аллергического действия. Для искусственных раневых покрытий весьма желательны следующие свойства: прозрачность, возможность наблюдения за раной; возможность быть носителем лекарственных веществ (антибактериальных); удобство применения пленок для медицинского персонала; легкое удаление пленки с поверхности кожного покрова.

Объектом нашего исследования являлось растение *Linosyris villosa*, собранное в Северном Казахстане в фазу цветения. Из растения получили водно-спиртовой экстракт, который исследовали методом двумерной бумажной хроматографии. С помощью специфических реагентов в экстракте обнаружили 20 веществ, из которых 8 флавоноидной природы. В экстракте определили количество экстрактивных веществ (23,8%). В дальнейшем изготовили пленки [4].

Навеску ПВС заливали дистиллированной воды и оставляли набухать на 24 часа. Затем раствор ПВС нагревали в течение 30 минут. В дальнейшем к смеси приливали 1 мл глицерина и нагревали еще 10 минут. Таким образом, получали основу для опыта. Полученный раствор выливали на обезжиренную спиртом стеклянную подложку, смазанную глицерином. Пленка высыхала в течение 24 часов. Пленка получилась тонкой, прозрачной, эластичной. Основным недостатком пленки было то, что она плохо фиксировалась на кожном покрове больного. В дальнейшем к полученной основе при нагревании прикапывали этанол и оставляли для высыхания. Получилась пленка, которая высыхала длительное время. Для повышения качества пленки к основе добавляли глицерин. Пленка высыхала в течение нескольких часов, была тонкой, прозрачной, эластичной, легко закреплялась на кожном покрове, не деформировалась при движении. Полученный раствор при перемешивании прикапывали активное вещество (экстракт растения *Linosyris villosa*). Полученный раствор затем выливали на обезжиренную спиртом стеклянную подложку, смазанную глицерином. Пленка высыхала в течение 24 часов. Внесение активного вещества не изменяло свойства пленки. Вещество равномерно распределилось по всей массе пленки. Из полученных данных можно сделать вывод, что добавление спирта и воды к основе пленки увеличивают продолжительность их высыхания. Основа пленки с добавлением глицерина и активного вещества отвечает всем требованиям предъявляемым к лекарственным пленкам и обладает пролонгированным действием [5]. Такие пленки являются эффективным перевязочным материалом.

Литература

- 1 Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Исаков Р.М.. Полимерные материалы с лечебным действием. Алматы: «Комплекс» - 2000. - С. 220.
- 2 Комиссарова Е.Ю., Мизина П.Г. Разработка состава и технологии лекарственных пленок с хелепином и алпизарином //Журнал научных статей «Здоровье и образование в XXI в». – 2014. - т. 16. – №2. – С. 15.
- 3 Ананьев В.Н. Лекарственные желатиновые пленки в медицине // Журнал научных статей «Здоровье и образование в XXI веке».– 2010. – №1 – т. 12
- 4 Ананьев В.Н., Новиков Ю.Т., Фурин В.А. Новая адресная иммобилизованная лекарственная форма – лекарственные желатиновые пленки. -М.: «Медицинская книга», 2004. – 216 С.
- 5 Ананьев В.Н., Новиков Ю.Т., Фурин В.А., Уескоков А.А., Ларионов Л.П. Желатиновые пленки как нанотехнологическая матрица механизма действия и доставки лекарственных препаратов // Журнал научных статей «Здоровье и образование в XXI веке».– 2009 . - т. 1. – №1. – С. 18.

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КАТИОНИТА КУ 2-8 С АНИОНИТОМ АВ -17****З.О. Малимбаева¹, И.С. Сапарбекова¹, Т.К. Джумадилов²**¹*Казахский национальный женский педагогический университет*¹*Институт Химических наук им. А.Б.Бектурова**indiaru74@gmail.com*

В последние годы спрос на редкоземельные металлы резко возрос во всем мире. В отличие от нефти и газа, они не так часто привлекают к себе внимание, но весьма важны и присутствуют практически в каждом современном сложном изделии — смартфонах, лазерных установках, чипах компьютерной памяти, DVD-проигрывателях, перезаряжаемых батареях, приборах ночного видения, магнитах и источниках флюоресцентного потока света. Основное потребление редкоземельной продукции связано с ее использованием в оборонной, аэрокосмической и атомной промышленности.

Ионообменные процессы — массообменные процессы, при которых жидкие электролиты взаимодействуют с твердыми веществами (ионитами), способными заменять имеющиеся у них свободные ионы на ионы находящиеся в растворе [1,2].

В связи с этим в данной работе для прогнозирования сорбционной активности полимерных сеток изучены электрохимические свойства и особенности взаимодействия между катионитом КУ 2-8 и анионитом АВ -17 в соотношениях 6:0-0:6, основанные на электростатических и водородных связях между ионитами. Созданы ионитовые системы КУ-2-8_{сух} - АВ-17_{сух}, КУ-2-8_{сух} - АВ-17_{НАБ}, КУ-2-8_{НАБ} - АВ-17_{НАБ}, КУ-2-8_{НАБ} - АВ-17_{сух}.

Изучено дистанционное взаимодействие катионообменной смолы КУ 2-8 и анионообменной смолы АВ-17 в зависимости от их молярного соотношения в водной среде в сухом и набухшем состоянии.

Прежде всего изучена ионитовая система КУ-2-8_{сух} - АВ-17_{сух}. Чистый катионит показывает низкие показатели рН в течение всего периода времени. Это свидетельствует о достаточной концентрации ионов Н⁺ в водной среде. Далее значение рН возрастает и показывает максимальный показатель в соотношении 4: 2. Это объясняется тем, что происходит дистанционное взаимодействие, вследствие чего анионит выделяет ОН⁻ ионов и концентрация Н⁺ уменьшается. Это подтверждается при изучении электропроводности данной системы. Именно чистый катионит показывает высокие значения электропроводности. При соотношениях от 5:1 до 1:5 электропроводность системы уменьшается постепенно.

Далее исследована система КУ-2-8_{сух} - АВ-17_{НАБ}. В этой системе при соотношении 6:0 уменьшается концентрация ионов Н⁺ и естественно электропроводность также низкая. А при соотношении 4:2 концентрация ионов Н⁺ увеличивается и соответственно электропроводность данной системы также увеличивается.

Также исследована система КУ-2-8_{НАБ} - АВ-17_{НАБ}. На этой системе также наблюдается такая же закономерность, то есть при увеличении значений рН, электропроводность уменьшается. Но при соотношении 1:5 через 2,5 часов взаимодействия электропроводность сильно увеличивается. Это объясняется тем что, высокие значения электропроводности в максимальной точке указывают на высокие концентрации носителей заряда. В этом случае это могут быть ионы Н⁺ в водной среде, концентрация которых зависит прежде всего от степени диссоциации карбоксильных групп.

В системе КУ-2-8_{НАБ} - АВ-17_{сух} зависимости электропроводности показали, что с течением времени электропроводность раствора уменьшается при всех соотношениях ионитов. Однако характер изменения электропроводности при различных соотношениях отличается. При соотношении 1:5 система показывает высокую электропроводность. Высокие значения электропроводности в максимальной точке указывают на высокие концентрации носителей заряда. В этом случае это могут быть ионы Н⁺ в водной среде, концентрация которых зависит прежде всего от степени диссоциации карбоксильных групп. Минимальная электропроводность показала соотношение 0:6, то есть исходная АВ-17. Это обусловлено с тем что, при ионообменном процессе уменьшается содержание концентрации водорода и увеличивается концентрация групп гидроксила.

Физико-химические методы, используемые для исследования ионитовых систем указывают на наличие дистанционного взаимодействия между катионитом КУ-2-8 и анионитом АВ-17.

В результате дистанционного взаимодействия происходит дополнительная активация ионитов, указывающие на рост содержания межузловых цепей без противоионов в растворе.

References

1. Jumadilov T., Akimov A., Eskalieva G., Kondaurov R. Features of polyvalent metals sorption by intergel systems // Proceedings of VIII international scientific-technical conference —Advance in petroleum and gas industry and petrochemistry (APGIP-8). – Lviv, Ukraine, may 2016. – P. 68.

2. Jumadilov T., Abilov Zh., Grazulevicius J., Zhunusbekova N., Kondaurov R., Agibayeva L., Akimov A. Features of lanthanum ions sorption by intergel system based on polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Proceedings of International scientific-technical conference —The modern technologies of polymer materials obtaining and processing. – Lviv, Ukraine, September 2016. – P. 95.

ДИЗАЙН И ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ НОВЫХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЛИНЕЙНОЙ И СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ**Г.А. Мун¹, В.В. Хуторянский², Р.М. Мангазбаева¹, Г.Ж. Елигбаева³, Е.М. Шайхутдинов^{2,3}**¹*Казахский национальный университет им. аль-Фараби*²*Reading School of Pharmacy, University of Reading, UK*³*Казахский Национальный исследовательский университет им. К. Сатпаева*

Значительный интерес в научном и практическом аспектах представляют термочувствительные полимеры линейной и сетчатой структуры, проявляющие способность к фазовым переходам под действием температуры. Для реализации термочувствительных свойств полимеры должны обладать выраженной дифильностью макромолекул, достигаемой за счет определенного сочетания гидрофильных и гидрофобных фрагментов в макроцепи. Наиболее перспективные термочувствительные полимеры, как правило, имеют нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) в воде. Однако круг доступных полимеров такого типа весьма ограничен, основная часть публикаций посвящена поли-N-изопропилакриламиду (ПНИПААМ), меньше исследованы полимеры поли-N-винилкапролактама (ПНВК) и поли-винилметилового эфира (ПВМЭ). В связи с этим проблема создания новых термочувствительных полимеров на основе доступных мономеров является актуальной в научном и практическом отношении. Необходимо отметить, что ПНИПААМ, ПНВК и ПВМЭ получают гомополимеризацией водорастворимых мономеров, сочетающих одновременно в своей структуре гидрофильные и гидрофобные фрагменты.

Нами был разработан другой подход при создании термочувствительных полимеров, а именно, радикальная сополимеризация мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе химической структуры, что позволяет регулировать температуру фазовых переходов в системе полимер-вода в широких пределах. Существенно, что для получения таких сополимеров в качестве исходных могут быть использованы мономеры, гомополимеры которых в водных растворах не обладают НКТР. Данный подход оказался весьма плодотворным и успешно реализован при создании широкого круга новых термочувствительных полимеров линейной и сетчатой структуры. В качестве гидрофильных сомономеров использованы виниловые эфиры этилен- (ВЭЭГ) и диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ), 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), N-винилпирролидон (ВП), акриламид (АА), виниловый эфир моноэтаноламина (ВЭМЭА), в качестве гидрофобных сомономеров – винилбутиловый (ВБЭ), винил-изо-бутиловый (ВИБЭ), винилэтиловый (ВЭЭ), винилпропиловый эфиры (ВПЭ), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), метилакрилат (МА), бутилакрилат (БА), бутилметарилат (БМА).

Для водных растворов полученных новых сополимеров (СПЛ) были исследованы термоиндуцируемые фазовые переходы. Показано, что с повышением температуры при достижении определенного ее значения мутность таких системы резко возрастает, что свидетельствует о разделении исходной гомогенной системы под действием температуры на две фазы – обогащенную и обедненную содержанием полимера. При этом установлено, что значение температуры фазового разделения можно регулировать в широких пределах варьированием содержания гидрофобного компонента в составе сополимера, а также при взаимодействии их с поликарбоновыми кислотами.

Для полимерных гидрогелей, полученных сшивающей сополимеризацией гидрофильных и гидрофобных сомономеров была установлена способность к термоиндуцируемому коллапсу. Показано, что с повышением содержания звеньев гидрофобного компонента в составе полимерных сетей температуры перехода из набухшего состояния в сколлапсированное уменьшаются, при этом наблюдается некоторое “обострение” коллапса, а именно сужается температурный интервал перехода.

Модификация свойств термочувствительных полимеров достигнута при их комплексообразовании с ионными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Показано, что в процессе комплексообразования с катионным или анионным ПАВ за счет гидрофобных взаимодействий неионные полимеры приобретают свойства полиэлектролитов, при этом для водных растворов линейных СПЛ наблюдается повышение вязкости, а сетчатые аналоги

подвергаются дополнительному набуханию. Установлено, что эффективность комплексообразования повышается с увеличением в составе СПЛ гидрофобных звеньев, а также концентрации ПАВ в окружающем растворе, амплитуда термоиндуцируемого коллапса при этом существенно возрастает.

В настоящее время самостоятельное значение приобретает задача создания и изучения принципов функционирования гибридных стимул-чувствительных полимеров, способных адекватно реагировать при изменении нескольких параметров внешней среды. В настоящей работе новые рН-зависимые термоактивируемые гели получены путем многокомпонентной сшивающей сополимеризацией в системах ВЭЭГ-ВБЭ-АК, ВЭЭГ-ВБЭ-ВЭМЭА, ВЭЭГ-ГЭМА-АК, ВЭЭГ-БА-АК, ГЭА-БМА.-АК. При изучении набухающего поведения трехкомпонентных сшитых СПЛ установлено существенное отличие их от бинарных систем. При этом наряду со значительным увеличением амплитуды коллапса принципиально меняется вид кривых в координатах V/V_0 -температура, а именно в зависимости от состава сшитых сополимеров при изменении температуры наблюдается три типа кривых: монотонное набухание, набухание с последующим коллапсом, и более сложная зависимость, включающая набухание, коллапс и повторное набухание. На качественном уровне эти эффекты можно объяснить как результат конкурирующего влияния гидрофобных и ионных взаимодействий. В зависимости от того, какой из этих факторов доминирует, гель может либо набухать, либо коллапсировать с повышением температуры. При этом для гибридного геля ВЭЭГ-ВБЭ-АК с более ярко выраженной структурной неоднородностью, полученного в условиях микрорасслаивания, обнаружено принципиально новое явление - осциллирующее изменение объема с повышением температуры.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТЕРИФИЦИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ СОАСПТОКА В РЕЦЕПТУРЕ БУРОВОГО РАСТВОРА

К.С. Надиров, Г.Ж. Бимбетова, С. Акберды, К. Аллавердыев

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

В последние годы опыт глубокого бурения на ряде Казахских месторождений показывает, что в практической деятельности возникает необходимость в создании буровых растворов с высокими эксплуатационными свойствами. Придание буровым растворам заданных технологических свойств и поддержание их на определенном уровне осуществляется различными средствами и методами физико-химического воздействия на раствор является важнейшей задачей, решение которой позволит повысить эффективность технологии бурения нефтяных и газовых скважин. При этом необходимо отметить, что важную роль в этом случае играет природа физико-химических процессов, протекающих как в скважине, так и в околоскважинном пространстве и их взаимосвязь. Научно- обоснованное управление этими процессами позволяет выработать рекомендации по корреляции между физико-химическими и технологическими характеристиками буровых растворов, учесть влияние на деформацию и разрушение горных пород в околоскважинном пространстве, прогнозировать составы и свойства растворов, обеспечивающих устойчивость стенок скважины при проведении процесса бурения [1].

На реологические свойства гидрофобно-эмульсионных растворов (ГЭР) влияют те же факторы что и на фильтратоотдачу. В условиях покоя интенсифицируется образование медленных связей в компонентах жидкости, которые, хотя и разрушаются при сдвиге вместе с быстрыми, но в гораздо меньшей мере, что в целом определяет псевдопластичные свойства ГЭР. Кинетику образования и качество связей можно проследить по изменению тиксотропных свойств ГЭР во времени и его реологическому профилю. Об образовании быстрых связей говорит линеарезация реологического профиля, т.е. высокие значения показателя нелинейности модели течения, а так же существенное температурное разжижение, и наоборот – низкий показатель нелинейности и незначительный градиент изменения структурной прочности с температурой означают образования медленных связей. Аналогично, значительный градиент об образовании медленных связей и наоборот. Вместе с тем, как было отмечено выше, возможен синергетический эффект взаимного усиления связей, который может быть форсирован добавками твердых веществ, способных к образованию связей обоих видов. [1].

Для снижения водоотдачи минерализованных буровых растворов из синтетических полимерных реагентов применяют ГИПАН, который получен омылением полиакрилонитрила и эквимолярным количеством каустической соды при температуре 90 – 100 °С. Однако ГИПАН, как и К-4, К-9 не стоек к действию хлористого кальция и других водорастворимых солей, а также поливалентных металлов, что ограничивает область его применения [2].

Экспериментальная часть. Физико-химические предпосылки управления фильтратоотдачей ГЭР несколько отличаются от обычных растворов. Это обусловлено тем, что при фильтрации ГЭР в пористой среде большое значение приобретает кинетический фактор, связанный со скоростью формирования фильтрационной корки. Названные выше типы межмолекулярных взаимодействий отличаются временем своего осуществления. Однако более сильные медленные взаимодействие требуют для своего осуществления соблюдения ряда условий, касающихся взаимной ориентации взаимодействующих молекул. В составе адсорбционного слоя ПАВ на границе раздела фаз его молекулы расположены вплотную друг к другу, что создает необходимые условия для реализации медленных взаимодействий. Термодинамической предпосылкой такого их расположения, позволяющей преодолеть сопряженное снижение энтропии, является снижение поверхностной энергии системы. В объеме среды этот механизм не действует и молекулы ПАВ в зависимости от их концентрации расположены с той или иной степенью беспорядочности, когда их пространственное положение нестационарно во времени, а большинство активных групп слишком удалены друг от друга. Мгновенная фильтратоотдача систем ГЭР стабилизированных такими ПАВ будет снижена за счет быстрого образования связанной фильтрационной корки при посредстве

взаимодействий, которая в последствии будет упрочняться медленными связями, что влияет на снижение длительной фильтроотдачи [3,4,5].

Этерификацию жирных кислот алифатическими спиртами проводили в реакторе высокого давления **РВД-2-150, в присутствии катализатора раствора серной кислоты**. Для получения реагента этерификацию проводили сернокислым бутанолом. Далее полученные эфиры жирных кислот без предварительной очистки добавляли в буровой раствор.

На таблице 1 представлены результаты экспериментальных данных по влиянию этерифицированных жирных кислот хлопкового соапстока на некоторые свойства бурового раствора. В качестве структурообразователя был использован измельченный глинопорошок Дарбазинской глины (ДГ). Из данных таблицы следует, что состав №6 при всех прочих условиях соответствует низкой фильтроотдаче (Φ , см³/30 мин) при рН, равном 12. При этом толщина корки (T_k) составила около 5мм, статическое напряжение сдвига раствора составило, соответственно 4-8 мгс/см².

Таблица 1 - Влияние этерифицированных жирных кислот хлопкового соапстока на некоторые свойства бурового раствора

№ п/ п	Состав бурового раствора	ρ , кг/м ³	Φ , см ³ / 30 мин	T_k , мм	рН	СНС, мгс/см ²	
						1 мин	10 мин
1	1000мл вода+3г Na ₂ CO ₃ +200 г ДГ+1% ЭЖК + 10% NaCl	1130	3,0	0,5	12,0	7	10
2	1000мл вода+3гр Na ₂ CO ₃ +200 г ДГ +2,0% ЭЖК+10% NaCl	115	4,5	0,5	11,5	11	17
3	1000мл вода+3г NaOH+3г Na ₂ CO ₃ +200 г ДГ +3,0% ЭЖК+30% NaCl	1240	8,0	2,0	10,0	25	36
4.	1000мл вода+3г Na ₂ CO ₃ +200 г ДГ +4,0% ЭЖК+10% NaCl	1130	2,0	0,5	12,0	4	8
5.	1000мл вода+3г Na ₂ CO ₃ +200 г ДГ +5,0% ЭЖК+10% NaCl	1150	3,0	0,5	11,5	7	11

Выводы. На основе проведенных исследований предложены составы буровых растворов на основе продуктов этерификации смеси карбоновых высших (жирных) кислот и алифатических спиртов. исходные жирные кислоты были получены из хлопкового соапстока- продукта рафинации сырого хлопкового масла. В качестве структурообразователя был использован измельченный глинопорошок Дарбазинской глины. Получен состав бурового раствора с низкой фильтроотдачей, при рН равном12. При этом толщина корки составила около 5мм, статическое напряжение сдвига раствора составило, соответственно 4-8 мгс/см².

Литература

1. Исламов Х.М. Регулирование содержания и состава твердой фазы в буровом растворе //научно-технический журнал «Нефть и газ» - №1, 2008
2. Рахимов Ю.К., Рахимов Х.Ю., Шоусманов М.У., Лыков Е.А. Разработка и исследование состава бурового раствора на основе модифицированного полимерного реагента К-9 // Проблемы разработки нефтегазоконденсатных месторождений и пути их решения: Материалы Республиканской научно-практической конференции. – Ташкент, 2006. – С.153-158.
3. Надиров К.С., Бимбетова Г.Ж., Байботаева А.Д., Нурашев Н.Х. Получение наномодифицированного деэмульгатора методом компаундирования поверхностно-активных веществ различного строения. Материалы 6-ой Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Проблемы и инновации современного общества. – Астрахань, 2014. – с. 347-354.
4. Надиров К.С., Жантасов М.К., Бимбетова Г.Ж., Орынбасаров А.К. Разработка аппаратурно-технологического оформления процесса оксигилирования жирных кислот госсиполовой смолы. Национальная ассоциация ученых. Ежемесячный журнал, №3(8). - Екатеринбург. - 2015.-С.160-163.

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ПЕРЕВЯЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕВЕРО-КАЗАХСТАНСКОЙ ОБЛАСТИ

В.В. Поляков¹, С.М. Адекенов², Ш.А. Баймагамбетов³, Д.С. Мокшин¹

¹*Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева, г. Петропавловск*

²*Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», г. Караганда*

³*Научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии, г. Нур-Султан*
vpolyakov44@rambler.ru

Существующий в настоящее время ассортимент раневых покрытий значительно расширился в основном за счет созданий принципиально новых средств на основе синтетических и природных полимеров. В отличие от обычной медицинской марли, раневые покрытия нового поколения выполняют несколько функций. Наиболее важной из которых является лечебная, поэтому в их состав могут быть дополнительно введены одно или несколько лекарственных веществ различного назначения: антисептики и обезболивающие, антисептики и ферменты и т.д. Необходимость разработки новых перевязочных средств остается наиболее актуальной. Это объясняется дифференцированным подходом в лечении ран в зависимости от типа раны, фазы и особенностей индивидуального течения раневого процесса (аллергической реакции, непереносимости лекарственных веществ и т.п.) [1].

Физическая форма современных перевязочных средств существенно отличается от традиционных (губки, гели, гранулы). Разработан ряд пленочных покрытий на основе поливинилового спирта, в том числе обладающих антимикробным, протеолитическим и комбинированным действием [2].

С целью создания новых покрытий пленочного типа лечения гнойных и ожоговых ран, обладающих протеолитическим и антимикробным действием, в настоящей работе проведено исследование свойств пленок на основе поливинилового спирта и желатина, содержащих препараты “Тополин” и экстракт таволги вязолистной [3].

Получение фитопленок “Тополин”. Поливинилспиртовые пленки, содержащие препарат “Тополин” получали по следующей методике. Поливиниловый спирт массой 4 г заливается дистиллированной водой объемом 150 мл, полученная смесь ставится на песчаную баню до гомогенизации полученной смеси. После набухания ПВС к полученной смеси прибавляется глицерин, вступающий в роли пластификатора, полученный раствор интенсивно перемешивают при помощи стеклянной палочки. К полимерной основе при перемешивании добавляется активное начало, препарат “Тополин” массой 0,25 г. Полученный раствор находится на песчаной бане еще 5 минут и далее разливается на стеклянные подложки прямоугольной формы, предварительно обработанные раствором этилового спирта и глицерином, тонким равномерным слоем. Сушку пленок производили в сушильном шкафу при температуре 60°C в течении 1 часа, до остаточной влажности 10%. Полученные пленки имеют лимонно-желтый цвет и толщину 0,05-0,07 мм.

Медико-биологические испытания показали, что фитопленка “Тополин” не вызывает аллергического действия, не оказывает отрицательного влияния на реакцию тканей, не токсична, создает благоприятную среду для пролиферации клеток кожи, способствует очищению раны от некротического детрита, обеспечивает более быструю по сравнению с другими покрытиями эпителизацию ран.

Была получена трансдермальная терапевтическая система с пролонгированным высвобождением лекарственного вещества “Тополин”. Разработана и внедрена оптимальная методика получения поливинилспиртовых пленок “Тополин” на основании проведенных физико-химических исследований.

Фитопленки, содержащие «Тополин» были внедрены в медицину, а именно к травматологии и ортопедии, для лечения гнойных ран открытых переломов длинных костей конечностей [4].

Также впервые были разработаны фитопленки, содержащие лекарственное вещество таволги вязолистной на основе желатина.

Таволга вязолистная в народной медицине имеет широкий спектр использования. Она применяется в качестве иммуностимулирующего, противовоспалительного, вяжущего средства, а также при заболевании легких, органов пищеварения и от зубной боли.

Фитоплёнки, содержащие лекарственное вещество таволги вязолистной внедрены в стоматологическую практику, а именно в ТОО «Центр лечебной стоматологии» (г. Петропавловск).

Технологический процесс изготовления лекарственных плёнок включает в себя следующие аспекты:

- подготовка сырья;
- выделение экстракта надземной части таволги вязолистной;
- подготовка плёнки;
- процесс плёнообразования;
- перфорация.

Как показали клинические испытания, наиболее эффективным оказалось содержание в пленке лекарственного вещества в количестве 9-10 %, содержание его более 10 % дает неравномерное распределение лекарственного препарата в основе, после испарения растворителя в образовавшейся пленке остаются отдельные включения лекарственного вещества.

Получение фитопленок с лекарственным веществом таволги вязолистной. Желатин массой 15 г заливается 50 мл дистиллированной воды и оставляется до набухания в течение 1 часа. После набухания полученную смесь ставят на водяную баню и нагревают в течение 25-30 мин. Далее к полученной смеси прибавляется глицерин массой 2 г и экстракт таволги вязолистной массой 2 г. Основу фитопленки нагревают ещё в течение 5 мин на водяной бане при постоянном перемешивании, далее полученную основу выливают на стеклянные подложки, предварительно обработанные раствором этилового спирта и глицерином. Сушку фитопленок производили при комнатной температуре в течение 12 часов. Полученные фитопленки имеют желтоватый цвет, однородную структуру и толщину 0,05-0,07 мм.

Данные полимерные покрытия являются новым лекарственным средством с использованием природного вещества. Они не вызывают аллергических реакций, при наложении на раневую поверхность набухают и рассасываются, способствуют пролонгации лекарственного препарата. В отличие от бинтов данные плёнки не прилипают к ране, а их перфорация способствует удалению экссудата из раны.

Кроме того, препарат, обладая мощным антибактериальным действием на золотистый стафилококк, кишечную палочку, синегнойную бактерию и другие, способствует скорейшему заживлению раны в течение от 3 до 5 дней. Возможно применение данных плёнок в хирургии, при лечении ожогов и отморожений. Они могут быть рекомендованы для широкого применения в медицине.

Литература

1. Решитов И.В., Юданова Т.Н., Маторин О.В., Морозов Д.С.. Пленочное покрытие, содержащие хлоргексидин и лизоцим для лечения ран.//”Химико-фармацевтический журнал” 2004 г. том №38, №7. С. 41-43.
2. Юданова Т.Н., Алешина Е.Ю., Гальбрайт Л.С., Крестьянова И.Н. Фармакокинетические свойства поливинилспиртовых пленок с комбинированным биологическим действием.// “Химико-фармацевтический журнал” 2003 г. том №37, №11. С. 26-28.
3. Поляков В.В. Оригинальные препараты из тополя бальзамического и опыт их применения в медицине. – Петропавловск, 2004 г. С. 14-28
4. Баймагамбетов Ш.А, Поляков В.В., Жунусов Е.Т., Ботаев Р.С., Сыдыков Е.С., Жунусов Е.Т. Патент на изобретение «Способ лечения гнойных ран открытых переломов длинных костей» от 15.07.2008, бюл. № 7.

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПХБ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОБЪЕКТОВ**Б.С. Селенова, С.К. Кабдрахманова, Е. Шаймардан, С.Ж. Сабырова**

*Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И.Сатпаева, г. Алматы, Казахстан*
selen.b.s@mail.ru, sakonya_vip_96@mail.ru

Аннотация. Проведена работа по исследованию влияния природы растворителей на полноту извлечения полихлорированных бифенилов (ПХБ) из проб почв и конденсаторных масел. Пробы почв отобраны вокруг территории УККЗ, где были произведены конденсаторы с ПХБ маслами. А также использованы конденсаторные масла из конденсаторов X-марки с ПХБ-маслами. С использованием различных экстрагентов, в т.ч. бензол, гексан, диметилсульфоксид (ДМСО), смеси ДМСО:гексан (1:4 и 1:2 соотношения соответственно) установлен оптимальный экстрагент для извлечения ПХБ из загрязненных почв и донных отложений.

Введение

Одной из важнейших экологических проблем, сопровождающих развитие научно-технического прогресса в последнее столетие, является нарастающее загрязнение окружающей среды чуждыми ей химическими соединениями. Среди загрязняющих веществ наиболее опасной является группа стойких органических загрязнителей (СОЗ). Одними из самых распространенных среди стойких органических загрязнителей являются полихлорированные бифенилы. Физические и химические свойства, которые сделали ПХБ полезными в промышленности, сделали их одними из опаснейших загрязнителей окружающей среды. ПХБ попадают в окружающую среду различными путями. За многолетний период интенсивного использования ПХБ в промышленности во многих странах мира огромные количества этих соединений внесены в окружающую среду и в настоящее время загрязнение этими ксенобиотиками затрагивает всю биосферу. Один из нескольких заводов, производящих ПХБ конденсаторы в странах СНГ, располагался в Казахстане. Завод находился в городе Усть-Каменогорске (ВКО) и производил основную часть всех ПХБ-содержащих конденсаторов в СССР.

Усть-Каменогорский конденсаторный завод (УККЗ) был основан в 1959 году, а производство полных конденсаторных батарей началось в 1962 году. На заводе трихлорбифенил (ТХБ) использовался в качестве пропиточной электроизоляционной жидкости [1]. В окружающую среду города Усть-каменогорска ПХБ попадали с твердыми, жидкими и газообразными отходами, выбрасываемыми заводом на городскую свалку, в водоемы и в атмосферу. Сложный изомерный состав и низкий уровень содержания конгенов способствует разработке эффективных стадий методики пробоподготовки микропримесей ПХБ жидкостной экстракцией для их выделения из почв, донных отложений, трансформаторных и конденсаторных масел. Имеются ряд исследований по экстракции галогенорганических веществ из твердых образцов и масел [2-3]. Однако, отмечаются ряд недостатков по экстракции СОЗ из их носителей [4].

Настоящая работа посвящена изучению степени извлечения ПХБ из почв и конденсаторных масел и кинетики в зависимости от вида экстрагента.

Отбор проб и подготовка образцов к анализу

Пробы почв были отобраны вокруг территории УККЗ. Отбор проб почв проводили по методике [5]. Образцы донных отложений были отобраны согласно [6]. Образцы конденсаторных масел были отобраны согласно ГОСТ-у [7]. Пробы почв и донных отложений были высушены до постоянного веса, просеяны через сито (400 mesh) и упакованы. Для получения концентратов из твердых матриц провели экстракцию н-гексаном, бензолом, ДМСО и ДМСО:гексан в двух соотношениях при кипячении с несколькими порциями растворителя в аппарате Сокслета «Behr R 104S-SK» (Германия). Объем растворителя, взятый для экстракции, составлял не менее 150 см³. Температуру водяной бани устанавливали на 10°C выше температуры кипения используемого растворителя. Экстракцию органических соединений проводили в течение 3-5 часов. Каждый час была отобрана оликовта для идентификации ПХБ. Экстракты пропускали через колонку с безводным сульфатом натрия, который затем промывали чистым н-гексаном, затем растворитель

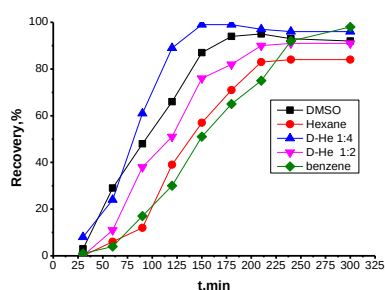
удаляли на роторном испарителе. Реэкстракцию органических соединений, оставшихся после упаривания растворителя в виде сухого остатка или масла, проводили смесью этилацетат:дихлорметан (1:1), объемом 1 мл. Идентификацию ПХБ в экстрактах почв, донных отложений, трансформаторных и конденсаторных масел проводили с использованием газового хроматографа (ГХ/МС) марки Agilent GC 7890A MS 5975C с квадрупольным масс спектрометрическим детектором (ГХ-МСД) при энергии электронов 70 эВ.

Результаты и обсуждения

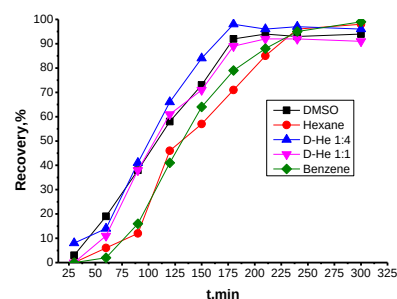
Результаты определения степени извлечения ПХБ из образцов почв и конденсаторного масла различными растворителями от времени представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Суммарная концентрация ПХБ в образцах почв и конденсаторном масле

Образец	Экстрагент				
	Гексан	Бензол	ДМСО	ДМСО:гексан	
				1:4	1:2
Почва, нг/кг (Район УККЗ)	1133,2	1335,9	1256,1	1365,9	885,4
Конденсаторное масло (КМ -1), нг/мл	1034,1	1190,2	997,8	1046,1	986,1



а



б

Рисунок 1 – Степень извлечения ПХБ: а - из почвы; б - из конденсаторного масла

Полученные данные свидетельствуют, что оптимальным экстрагентом для полноценного извлечения ПХБ как из почв, так и из конденсаторного масла является смесь ДМСО:гексан в соотношениях 1:4 (таблица 1). Степень экстракции существенно зависит от времени экстракции, так во многих экстрагентах равновесие наступает только после 3,5 часа. Неплохую экстракционную способность показал бензол, хотя время, потраченное на извлечение было, максимально высоким (таблица 1, рисунки 1а и 1б). Остальные растворители показали средний результат с показателями полноты извлечения от 71% до 94%.

Таким образом, проведена работа по усовершенствованию методики извлечения почвы и конденсаторных масел. Установлена, что полнота извлечения ПХБ из загрязненных объектов достигается максимальной величины при применении в качестве экстрагента смеси ДМСО и гексана в соотношении 1:4. Выявлено, зависимость степени экстракции от времени.

Литература

1. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. – Москва, Издательство "Наука", 1993 – С. 266.
2. Szymczak-Zyła M. Analysis of chloropigments in marine sediments using accelerated solvent extraction (ASE) // Limnol. Oceanogr.: Methods. – 2016. – Vol. 14, N 7. – P. 477–489.
3. Krzemień-Konieczka I., Buszewski B. Determining Polychlorinated Biphenyls in Soil Using Accelerated Solvent Extraction (ASE) // Pol. J. Environ. Stud. – 2015. – Vol. 24, № 5. – P. 2029–2033.
4. Kong J. S. Achari G., Langford C. H. Extraction of PCBs from Transformer Oil and Its Dechlorination Using Visible Light// J. Environ. Eng. – 2013. – Vol.139. – P. 627-632.
5. ГОСТ 28168-89 Почвы. Отбор проб
6. ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.
7. ГОСТ ИЕС 60475-2014 Жидкости изоляционные. Отбор проб.

СИНТЕЗ НОВЫХ α -АМИНОФОСФОНАТОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА

А.В. Смолочкин¹, А.С. Газизов, К.А. Досжанова², А.Б. Куандыкова², Б.Ж. Джембае², А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Казань, ул. Ак. Арбузова, 8;

smolobochkin@iopc.ru

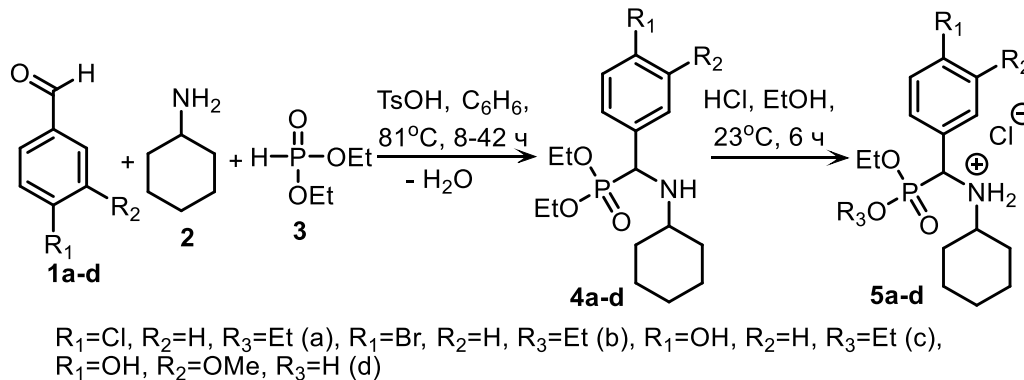
²Казахский национальный женский педагогический университет,

050000, Алматы, ул. Айтеке би, 99;

doszhanova_gulzhanat@mail.ru

В качестве объектов исследования были выбраны различные производные бензальдегида **1**, циклогексиламин **2**, диэтилфосфит **3**. На первом этапе на примере 4-хлорбензальдегида, диэтилфосфита и циклогексиламина нами было изучено влияние условий реакции на протекание этой реакции (температура, растворитель, время). Так проведение реакции в воде, бензоле и хлороформе независимо от температуры не привело к успеху. Во всех случаях продуктами реакции оказались трудноразделимые смеси продуктов. Так как в последнее время все большее значение приобретают методы «зеленой химии», нами была осуществлена попытка проведения этой реакции без растворителя. Реакцию удалось довести до конца только при 90°C в течении 160 ч. При добавлении в качестве катализатора *n*-толуолсульфоновой кислоты время реакции удалось сократить до 45 ч. Наиболее оптимальным оказалось кипячение реагентов в течении 30 часов в бензоле, в присутствии 10% *n*-толуолсульфоновой кислоты с азеотропной отгонкой воды. Выход соединения **4a** при этом составил 91%.

На следующем этапе мы изучили влияние структуры альдегида на протекание реакции. Для этого соединения **2** и **3** были вовлечены в реакцию с альдегидами **1b-d**. Продукт реакции с 4-бромбензальдегидом **1b** удалось выделить с выходом 86%. Использование бензальдегидов **1c,d**, содержащих донорные заместители в бензольном кольце, позволил уменьшить время реакции до 8 ч и α -аминофосфонаты **4c,d** были выделены с выходом 77% и 89%, соответственно.



С целью увеличения растворимости синтезированных α -аминофосфонатов **4a-d** в воде нами был осуществлён синтез их гидрохлоридов путем их обработки водно-спиртовым раствором соляной кислоты при комнатной температуре. В результате практически количественно были выделены соли **5a-b**. Следует отметить, что при обработке фосфоната **4d** соляной кислотой происходит частичный гидролиз в результате чего была выделена кислота **5d**.

Таким образом, в результате проведённых исследований трехкомпонентной реакции диэтилфосфита с ароматическими альдегидами и циклогексиламином в присутствии 10 мол.% *n*-толуолсульфоновой кислоты удалось получить ряд α -аминофосфонатов и их гидрохлориды.

Диэтил ((4-хлорфенил)(циклогексиламино)метил)фосфонат (4a). К смеси 0.24 г (2.10 ммоль) диэтилфосфита в 50 мл бензола добавляли 0.20 г (2.10 ммоль) гексиламина, 0.30 г (2.10 ммоль) 4-хлорбензальдегида и 0.04 г (0.21 ммоль) *n*-толуолсульфоновой кислоты. Реакционную смесь кипятили в колбе, снабжённой насадкой Дина-Старка и обратным холодильником в течение 30 ч. Реакционную массу экстрагировали насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия (3×10 мл). Органическую фазу отделяли и сушили в вакууме. Продукт в виде жёлтого масла. Выход 0.69 г (91%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 0.98-1.15 м (4H, CH₂), 1.18 т (3H, *J* 7.1 Гц, CH₃), 1.31 т (3H, *J* 7.1 Гц, CH₃), 1.51-1.59 м (1H, CH₂), 1.64-1.80 м (3H, CH₂), 1.82-1.92 м (2H, CH₂), 2.28-2.37 м (1H, CH), 3.82-3.93 м (1H, CH₂), 3.96-4.04 м (1H, CH₂), 4.07-4.15 м (2H, CH₂), 4.19 д (1H, *J* 21.9 Гц, CH), 7.31-7.35 м (2H, CH_{аром.}), 7.36-7.40 м (2H, CH_{аром.}). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ_P , м.д.): 23.56.

Диэтил ((4-бромфенил)(циклогексиламино)метил)фосфонат (4b). Выход 0.73 г (86%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.97-1.13 м (4H, CH_2), 1.18 т (3H, J 7.0 Гц, CH_3), 1.34 т (3H, J 7.0 Гц, CH_3), 1.55-1.64 м (1H, CH_2), 1.64-1.82 м (3H, CH_2), 1.84-1.94 м (2H, CH_2), 2.29-2.37 м (1H, CH), 3.83-3.94 м (1H, CH_2), 3.95-4.05 м (1H, CH_2), 4.08-4.15 м (2H, CH_2), 4.22 д (1H, J 21.8 Гц, CH), 7.33 д (2H, J 7.2 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.40 д (2H, J 7.3 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ_{P} , м.д.): 23.78.

Диэтил ((циклогексиламино)(4-гидроксифенил)метил)фосфонат (4c). Выход 0.55 г (77%). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 0.86 т (3H, J 7.0 Гц, CH_3), 0.99 т (3H, J 7.0 Гц, CH_3), 1.04-1.20 м (4H, CH_2), 1.36-1.64 м (5H, CH_2), 1.69-1.83 м (1H, CH_2), 2.56-2.69 м (1H, CH), 3.57-3.67 м (2H, CH_2), 3.69-3.90 м (3H, CH, CH_2), 7.28 д (2H, J 8.0 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.46 д (2H, J 8.1 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMSO}-d_6$, δ_{P} , м.д.): 25.08.

Диэтил ((циклогексиламино)(4-гидрокси-3-метоксифенил)метил)фосфонат (4d). Выход 0.69 г (89%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.99-1.19 м (4H, CH_2), 1.16 т (3H, J 7.1 Гц, CH_3), 1.31 т (3H, J 7.1 Гц, CH_3), 1.52-1.59 м (1H, CH_2), 1.63-1.75 м (3H, CH_2), 1.79-1.95 м (2H, CH_2), 2.18 с (3H, CH_3), 2.33-2.42 (1H, CH), 3.76-3.86 м (1H, CH_2), 3.92-4.00 м (2H, CH_2), 4.08-4.12 м (1H, CH_2), 4.13 д (1H, J 21.1 Гц, CH), 6.83-6.90 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.00-7.08 м (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.37 с (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ_{P} , м.д.): 24.35.

Хлорид N-((4-хлорфенил)(диэтоксифосфорил)метил)циклогексиламина (5a). К 0.69 г (1.74 ммоль) α -аминофосфоната **4a** в 10 мл этанола добавляли 0.5 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч, удаляли растворитель. Остаток промывали 5 мл диэтилового эфира, продукт в виде белого порошка. Выход 0.67 г (98%), т.пл. 123–124°C. ИК спектр ν , cm^{-1} : 1032, 1252, 2418, 2491, 2573. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.96-1.07 м (1H, CH_2), 1.07-1.18 м (3H, CH_2), 1.20 т (3H, J 7.1 Гц, CH_3), 1.36 т (3H, J 7.0 Гц, CH_3), 1.52-1.66 м (2H, CH_2), 1.74-1.86 м (3H, CH_2), 1.94-2.05 м (1H, CH_2), 2.45-2.54 м (1H, CH), 3.99-4.10 м (1H, CH_2), 4.13-4.23 м (2H, CH_2), 4.26-4.37 м (1H, CH_2), 4.64 д (1H, J 19.5 Гц, CH), 7.48 д (2H, J 8.2 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.80 д (2H, J 8.5 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ_{P} , м.д.): 14.87. Масс-спектр (MALDI-TOF): m/z : 361 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$. Найдено, (%): C, 51.65; H, 7.30; Cl, 17.71; N, 3.69; P, 7.99. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{P}$. Вычислено, (%): C, 51.52; H, 7.12; Cl, 17.89; N, 3.53; P, 7.82.

Хлорид N-((4-бромфенил)(диэтоксифосфорил)метил)циклогексиламина (5b). Выход 96%, т.пл. 119–121°C. ИК спектр ν , cm^{-1} : 1034, 1254, 2411, 2464, 2585. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.01-1.17 м (4H, CH_2), 1.23 т (3H, J 7.1 Гц, CH_3), 1.38 т (3H, J 7.0 Гц, CH_3), 1.57-1.66 м (1H, CH_2), 1.68-1.83 м (3H, CH_2), 1.84-1.94 м (2H, CH_2), 2.32-2.39 м (1H, CH), 3.89-3.99 м (1H, CH_2), 4.00-4.08 м (1H, CH_2), 4.09-4.18 м (2H, CH_2), 4.66 д (1H, J 19.1 Гц, CH), 7.41 д (2H, J 7.2 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.52 д (2H, J 7.2 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ_{P} , м.д.): 16.98. Масс-спектр (MALDI-TOF): m/z : 405 $[\text{M} - \text{Cl} + \text{H}]^+$. Найдено, (%): C, 46.45; H, 6.57; Br, 18.36; Cl, 7.94; N, 3.03; P, 6.84. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BrClNO}_3\text{P}$. Вычислено, (%): C, 46.33; H, 6.40; Br, 18.13; Cl, 8.04; N, 3.18; P, 7.03.

Хлорид N-((диэтоксифосфорил)(4-гидроксифенил)метил)циклогексиламина (5c). Выход 91%, т.пл. 119–121°C. ИК спектр ν , cm^{-1} : 1036, 1254, 2411, 2476, 2537. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 0.87 т (3H, J 7.0 Гц, CH_3), 1.01 т (3H, J 7.0 Гц, CH_3), 1.04-1.20 м (4H, CH_2), 1.38-1.66 м (5H, CH_2), 1.68-1.82 м (1H, CH_2), 2.59-2.72 м (1H, CH), 3.59-3.68 м (2H, CH_2), 3.69-3.91 м (3H, CH, CH_2), 7.33 д (2H, J 8.2 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.57 д (2H, J 8.2 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMSO}-d_6$, δ_{P} , м.д.): 18.64. Масс-спектр (MALDI-TOF): m/z : 343 $[\text{M} - \text{Cl} + \text{H}]^+$, 365 $[\text{M} - \text{Cl} + \text{Na}]^+$. Найдено, (%): C, 54.26; H, 7.90; Cl, 9.25; N, 3.89; P, 8.29. $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{ClNO}_4\text{P}$. Вычислено, (%): C, 54.04; H, 7.74; Cl, 9.38; N, 3.71; P, 8.20.

Хлорид N-((этокси(гидрокси)фосфорил)(4-гидрокси-3-метоксифенил)метил)циклогексиламина (5d). Выход 98%, т.пл. 170–173°C. ИК спектр ν , cm^{-1} : 1033, 1284, 2459, 2557, 2858. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 0.99-1.06 м (2H, CH_2), 1.09 т (3H, J 7.0 Гц, CH_3), 1.23-1.36 м (2H, CH_2), 1.39-1.49 м (1H, CH_2), 1.52-1.61 м (1H, CH_2), 1.69-1.76 м (2H, CH), 2.09 с (3H, CH_3), 2.10-2.17 м (2H, CH_2), 2.81-2.88 м (1H, CH), 3.82-3.89 м (2H, CH_2), 4.59 д (1H, J 17.3 Гц, CH), 6.81 д (1H, J 8.2 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.02 д (1H, J 8.6 Гц, $\text{CH}_{\text{аром.}}$), 7.33 с (1H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMSO}-d_6$, δ_{P} , м.д.): 14.48. Масс-спектр (MALDI-TOF): m/z : 343 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 366 $[\text{M} - \text{Cl} + \text{Na}]^+$, 382 $[\text{M} - \text{Cl} + \text{K}]^+$. Найдено, (%): C, 50.70; H, 7.28; Cl, 9.43; N, 3.87; P, 8.01. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ClNO}_5\text{P}$. Вычислено, (%): C, 50.60; H, 7.17; Cl, 9.33; N, 3.69; P, 8.15.

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре UR-20 в интервале 400–3600 cm^{-1} в KBr. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker MSL 400 (400 МГц) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$). Спектры ЯМР ^{31}P регистрировали на приборе Bruker Avance II-400 (161.9 МГц), в качестве внешнего стандарта использовали 85-ную H_3PO_4 . Масс-спектры МАЛДИ получены на масс-спектрометре UltraFlex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) в линейном режиме. Лазер Nd:YAG, $\lambda=266$ нм. Данные обрабатывались с помощью программы FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany). Фиксировались положительно заряженные ионы. Использовалась металлическая мишень. В качестве матрицы использовался 2,5-дигидроксibenзойная кислота (ДНВ). Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba марки EA 1108. Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах на приборе Stuart SMP 10.

ТИАЗОЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГЛИКОЛУРИЛА В МОДИФИКАЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ФОРПОЛИМЕРОВ

Л.М. Сугралина, Л.К. Салькеева, Е.В. Минаева, А.В. Омашева, И.С. Толепбек

*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова
100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28*

Возможности получения разнообразных материалов на основе полиуретанов и полимочевин заложены в особенностях химического строения и неограниченных возможностях регулирования их структуры. Кроме того, физико-механические свойства этих полимеров можно изменять варьированием химических групп, находящихся между уретановыми и мочевиными звеньями. Это приводит как к тонким, так и к радикальным изменениям физико-механических свойств [1].

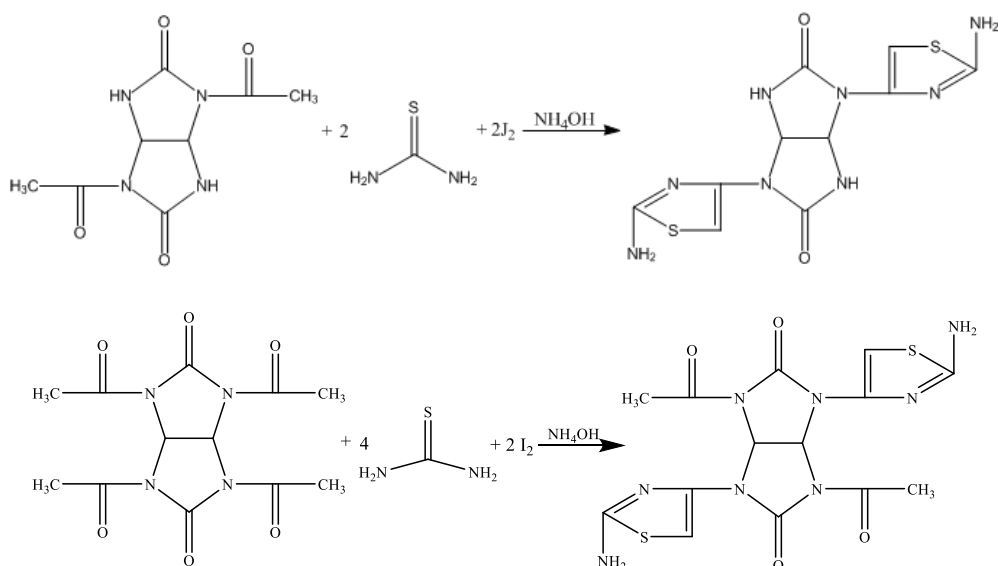
На физико-механические характеристики уретановых эластомеров влияют химическая природа, структура и молекулярная масса полиола, строение диизоцианата и природа отвердителя [2].

Основываясь на изученных литературных источниках, нами был синтезирован полиол, представляющий собой продукт поликонденсации фталевого ангидрида с 1,4-бутандиолом. Это позволило ввести в полиэфирную цепь ароматические звенья и преодолеть стерические затруднения при межмолекулярном взаимодействии. Свойства полиуретанов также зависят от природы диизоцианата, используемого при синтезе. На основании теоретических данных и принимая во внимание различные факторы, включая стоимость и доступность различных промышленно применяемых диизоцианатов, для синтеза форполимера нами был выбран толуилендиизоцианат в виде смеси 2,4- и 2,6-изомеров с содержанием первого 80%.

Природа и структура сшивающего агента также оказывает значительное влияние на свойства полиуретановых эластомеров. Структура и количество гидроксильных групп сшивающего агента, наличие объемных ароматических и циклических фрагментов, различных функциональных групп также оказывают влияние на структуру полимерной сетки эластомеров и как, следствие, являются важнейшими факторами, обуславливающими физико-механические свойства полимеров и конечных продуктов. Опираясь на эти данные при разработке нового сшивающего агента мы обратили внимание на соединение, относящееся к классу бициклических бисмочевин, в частности, гликоурил. Рассматривая гликолурил в качестве исходного соединения для синтеза сшивающего агента для полиуретановых полимеров, в первую очередь мы учитывали количество функциональных групп: четыре NH-группы и две карбонильные группы. Предпочтительными для синтеза полиуретанов являются N-замещенные производные, так как они позволяют не только получить отвердитель, способный создать разветвленную трехмерную полимерную сетку, но и оставляют свободными карбонильные группы, что создает дополнительные возможности для межмолекулярного взаимодействия макромолекул полимера. Из всего спектра разнообразных производных гликолурила нами были выбраны 2-аминотиазольные производные, так как они обладают активным атомом водорода NH-группы, способным образовать мочевиновую группу при взаимодействии с изоцианатами, и позволяют получить жесткий молекулярный каркас с тиазольными кольцами, что является оптимальной структурой для соединения, использующегося в качестве сшивающего агента полиуретановых полимеров.

Введение тиазольного кольца путем его прямой конструкции с гликолурилом нам представлялось более интересным и перспективным. Для такой модификации можно использовать его ди- и тетраацетильные производные, способные к созданию тиазольного цикла по схеме классической реакции Ганча. Нами осуществлена реакция взаимодействия диацелированного и тетраацелированного гликолурила с тиомочевинной в присутствии йода, в результате которой получены тиазолилсодержащие производные гликолурила, а именно: 2,6-ди(2-амино-1,3-тиазолил-4)-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион и 2,6-ди(2-амино-1,3-тиазолил-4)-4,8-диацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион.

Полученные соединения обладают очень высокой температурой плавления, что не позволяет использовать их в стандартном способе производства полиуретанов, который заключается в смешении расплавленного отвердителя с жидким форполимером.



Поэтому синтез эластомера из полученного нами форполимера проводился в эмульсии в присутствии катализатора триэтиламина при температуре 110°C под вакуумом. Вакуум необходим для дегазации получаемой вязкой реакционной смеси, что позволяет получать отвержденный материал без воздушных пузырьков. Полученная гомогенная реакционная смесь переливалась формы для получения стандартных испытательных образцов и термостатировалась при температуре 130°C в течении суток. В результате были получены формованные полимерные изделия, из которых были изготовлены стандартные образцы для изучения физико-механических свойств эластомеров. Стандартные образцы для определения прочности на разрыв, относительного удлинения и модуля упругости при заданном удлинении были вырезаны ножом специальной формы при помощи гидравлического пресса из полученных пластин толщиной 2 мм. Образцы представляют собой лопатки с широкой частью по обеим сторонам и узкой частью шириной 5 мм. Стандартные образцы для испытаний на абразивный износ были получены сразу в заливаемых формах и представляют собой круги толщиной 2 мм и диаметром 10 см.

Испытания определения прочности на разрыв, относительного удлинения и модуля упругости при заданном удлинении были проведены на разрывной машине Shimadzu DM-1800N по методам, соответствующим международным стандартам [1]. Определение стойкости к абразивному износу проводилось по методу Табера на аппарате Taber 600. Твердость полученных материалов определялась портативным дюрометром Метротест 10/150Д. Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных показывает, что применение 2-аминотиазольных производных гликолурила в качестве модифицирующего агента является целесообразным и имеет определенные преимущества относительно традиционных отвердителей, в частности, все образцы эластомеров, отвержденные 2-аминотиазольными производными, имеют более высокие показатели твердости, прочности на разрыв и модуля упругости. Это свидетельствует о более прочном межмолекулярном взаимодействии, полученном за счет увеличения количества ван-дер-ваальсовых связей, напрямую зависящего от количества функциональных групп отвердителя. В случае полученного нами отвердителя в полярные физические взаимодействия могут вступать тиазольные, ацильные и карбонильные группы бициклического каркаса молекул отвердителя.

Проведя сравнительный анализ физико-механических свойств эластомеров, полученных при помощи сшивающих агентов, синтезированных из диацетилгликолурила и тетраацетилгликолурила, заметно явное преимущество его тетраацетилпроизводного. Разница в свойствах эластомеров, полученных посредством данных сшивающих агентов, очевидно, обусловлена именно наличием двух свободных ацильных групп, что обеспечивает дополнительное влияние на межмолекулярное взаимодействие макромолекул полимера.

Литература

1. Prisacariu C. Polyurethane elastomers. Wien: Springer-Verlag, 2011. - 255 p.
2. Sharmin E., Zafar F. Polyurethane. Rijeka: InTech, 2012. - 470 p.

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТОВ

Б.Н. Сурымбаев, Е.С. Каналы, М.Д. Акжаркенов, Л.С. Болотова, С.Т. Шалгымбаев

*Филиал РГП «НЦ КПМС РК» Государственное научно-производственное
объединение промышленной экологии «Казмеханобр»
г. Алматы, ул. Жандосова, 67*

Для определения сорбционных характеристик сорбентов, а именно для извлечения золота из продуктивных (насыщенных золотом) растворов использовали два вида сорбентов:

- активированный уголь CHEMYIRON CARBON, 207C 6 x 12;
- анионо-обменная смола Purolite A 100/2412, производитель Великобритания.

Перед проведением испытаний активированный уголь отмыт водой от содержащихся в нем мелких частиц и угольной пыли. Ионообменная смола для испытаний переведена в ОН-форму путем обработки ее 3 %-ным раствором гидроксида натрия.

Сорбционные характеристики сорбентов оценивали методом результата многоциклового насыщения сорбентов из золотосодержащего раствора.

Для проведения многоцикловых испытаний по насыщению сорбентов использован золотосодержащий раствор, полученный при кучном выщелачивании золота из руды одного из месторождений Казахстана. Химический состав раствора, мг/л: золото – 0,90; серебро – 0,33; медь – 1,07; цинк – 0,08; никель – 0,10; кобальт – 0,23; железо – 0,70; мышьяк – 0,02; кальций – 501,0; натрий + калий – 1470,5; сульфат-ионы – 1864,9; хлорид-ионы – 1207,0; карбонат-ионы – 72,0; цианид-ионы – 269,3; цианид натрия – 501,2; роданид-ионы – 4,60; гидроксид-ионы – 183,6; pH 11,92; сухой остаток – 5906,0. Раствор имеет простой состав, содержание примесей в нем не велико.

Исследования по определению кинетических характеристик и насыщению сорбентов золотом проводили следующим образом: влажные сорбенты (влажность 30-40 %) массой по 1,0 г контактировали с 0,5 л раствора в течение 24 часов в бутылочном агитаторе. Затем раствор отделяли от сорбента и проводился анализ раствора на остаточное содержание золота после сорбции. Частично насыщенный сорбент заливался другой порцией (0,5 л) исходного золотосодержащего раствора и вновь контактировался в течение 24 часов. Аналогичные приемы продолжались на протяжении 8 циклов (суммарное время сорбции в агитационном режиме 192 часа). После завершения испытаний сорбенты высушены до постоянного веса и проанализированы пробирным методом на содержание в них золота. Масса насыщенной смолы после сорбции составила 0,61 г, активированного угля 0,72 г.

На рисунках 1-3 приведены результаты тестов по определению кинетических характеристик сорбентов и их насыщению золотом при проведении многоцикловых испытаний.

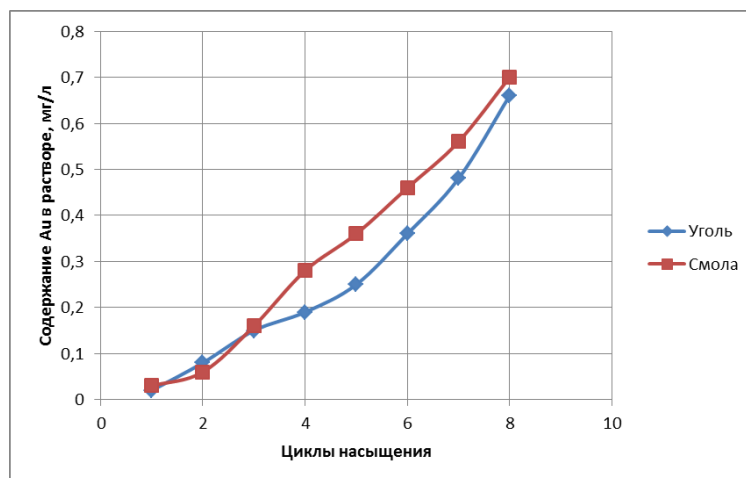


Рисунок 1 – Изменение содержания золота в растворах по циклам насыщения

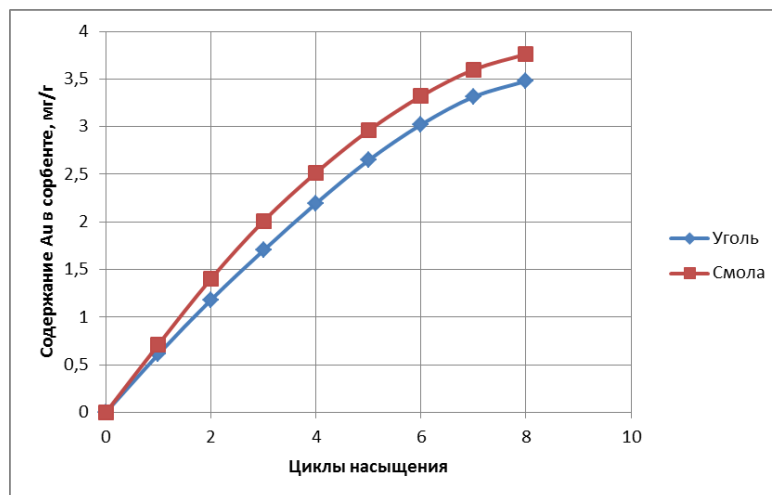


Рисунок 2 – Насыщение сорбентов по циклам

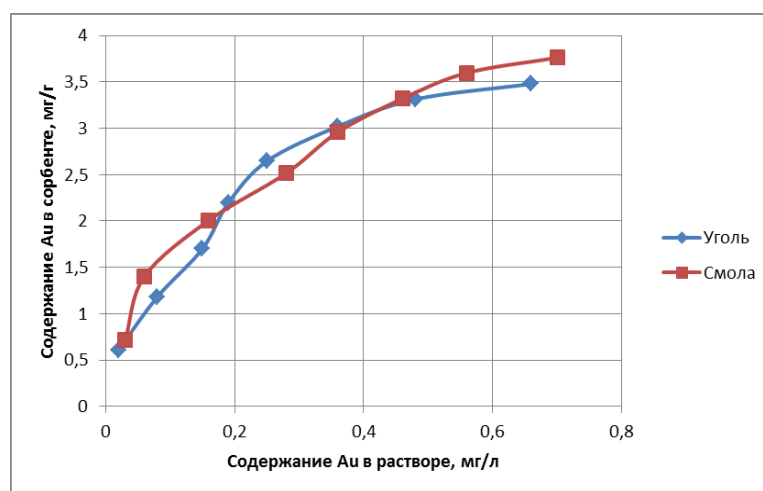


Рисунок 3 – Насыщение сорбентов в зависимости от равновесного содержания золота в растворе (изотерма сорбции)

Из полученных данных следует, что испытанные сорбенты имеют достаточно близкие сорбционные характеристики. Сорбенты имеют высокую емкость (для угля – 3,479 мг/г, для сорбента – 3,762 мг/г) при таких низких содержаниях золота в растворе (0,66 и 0,70 мг/л, соответственно).

МЕСТНОАНЕСТЕЗИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ 4-ФЕНИЛНАФТОКСИБУТИНИЛПИПЕРАЗИНОВ

Е.С. Сычева¹, М.С. Муканова¹, В.К. Ю¹, К. Жанжакова², Т.М. Сейлханов³

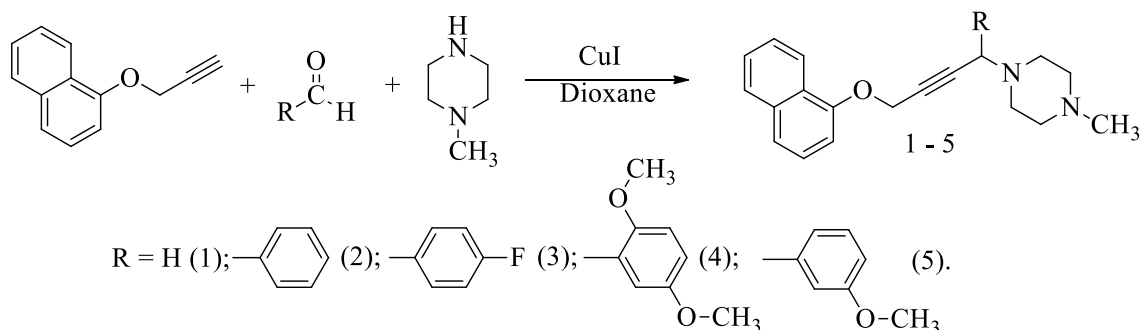
¹Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,
Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,
e-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

²Казахстанско-Британский технический университет,
050000, г. Алматы, ул. Толе-Би, 59

³Кокшетауский государственный университет им. Ш.Уалиханова,
020000, г. Кокшетау, ул. Абая, 76

Известно, что большинство соединений из многочисленных производных нафтолов обладают широким спектром биологической активности. В зависимости от наличия и структуры функциональных групп заместителей, нафтолы находят применение как в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, регуляторов роста растений, так и в медицине в качестве противовирусных, антимикробных препаратов, ингибиторов различных ферментов (антидепрессанты) и других лекарственных средств [1-3]. Ранее, нами разработаны условия синтеза новых производных нафтолов – 4-фенилнафтоксиперидилов, среди которых обнаружены соединения, обладающие ретардантной активностью [4, 5].

4-Фенилнафтоксиперидилпиперазины 1-5 синтезированы взаимодействием 1-(проп-2-инилокси)нафталина с различными альдегидами (формальдегид, бензальдегид, *n*-фторбензальдегид, 2,5-диметоксибензальдегид, *m*-метоксибензальдегид) в среде абсолютного диоксана в присутствии каталитических количеств CuI (I) при температуре 35-40 °C в течение 2-х часов.



В результате получены 4-фенилнафтоксиперидилпиперазины 1-5 с соответствующими выходами: 1-метил-4-(4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)пиперазин 1 (71%), 1-метил-4-(4-(нафталин-1-илокси)-1-фенилбут-2-инил)пиперазин 2 (82%), 1-(1-(4-фторфенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)-4-метилпиперазин 3 (73%), 1-(1-(2,5-диметоксифенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)-4-метилпиперазин 4 (74%), 1-(1-(4-метоксифенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)-4-фенилпиперазин 5 (67%). Строение синтезированных соединений 1-5 установлено на основании данных ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C.

С целью дальнейшего изучения биологической активности синтезированных 4-фенилнафтоксиперидилпиперазинов исследована их местноанестезирующая активность в соответствии с методическими рекомендациями по доклиническому изучению фармакологических веществ [6]. В качестве препаратов сравнения использованы известные в медицинской практике местные анестетики – тримекаин, лидокаин и новкаин. Для исследования гидрохлориды 4-фенилнафтоксиперидилпиперазинов 1-3 и препараты сравнения были подготовлены в виде 0,25% водных растворов. Результаты исследования, обработанные статистическим методом, приведены в таблице.

Таблица – Эффективность и продолжительность действия соединений при местной анестезии

Соединение, препарат	Индекс анестезии (M±m)	Длительность полной анестезии (мин), (M±m)	Продолжительность действия (мин), (M±m)
1	20.83±1.42	14.16±5.19	29.0±1.6
2	31.16±1.61	15.83±3.5	48,3±13,29
3	32.1±1.79	23.3±4.0	45.83±0.4
Тримекаин	32.1±1.5	20.0±1.7	38.3±1.05
Лидокаин	23.1±0.9	14.2±0.8	30.8±0.8
Новокаин	25.0±1.0	10.0±1.2	29.1±1.5

Анализ полученных данных показывает, что индекс анестезии 1-метил-4-(4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)пиперазина 1 равен 20.83±1.42 и сопоставим с лидокаином и новокаином, а по длительности полной анестезии превосходит новокаин и сопоставим с лидокаином. Индекс анестезии 1-метил-4-(4-(нафталин-1-илокси)-1-фенилбут-2-инил)пиперазина 2 равен 31.16±1.61, что по эффективности действия в 1,4 раза превышает лидокаин, в 1,3 разанокаином близок к тримекаину, в то время как по длительности полной анестезии в 1,5 раз превышает новокаин и равен лидокаину. Индекс анестезии 1-(1-(4-фторфенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)-4-метилпиперазина 3 равен 32.1±1.79, что по эффективности превышает в 1,4 раза лидокаин, в 1,3 раза новокаин и близок к тримекаину, а по длительности полной анестезии в 1,2, 1,5 и 1,57 раза эффективнее, чем тримекаин, лидокаин и новокаин, соответственно.

Таким образом, в результате фармакологического скрининга установлено, что гидрохлориды 4-фенилнафтоксибутинилпиперазинов 1-3 проявляют значительную местноанестезирующую активность. Показана высокая эффективность действия 1-(1-(4-фторфенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)-4-метилпиперазина 3, превышающая местные анестетики тримекаин, лидокаин и новокаин в 1,2; 1,5 и 1,57 раза, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК в рамках грантового проекта № AP05131025/ГФ5 «Направленный дизайн превентивных средств и/или адаптогенов для растений в ряду элементоорганических систем» и программы целевого финансирования № BR05234667 «Физико-химические основы создания неорганических, органических, полимерных соединений, систем и материалов с заданными свойствами».

Литература

1. El-Sayed I. El-Desoky, Eman M. Keshk, Aya A. El-Sawi, Mohamed A. Abozeid, Laila A. Abouzeid, Abdel-Rahman H. Abdel-Rahman. Synthesis, biological evaluation and in silico molecular docking of novel 1-hydroxy-naphthyl substituted heterocycles // Saudi Pharmaceutical Journal. – 2018. – Vol.26. – P. 852–859.
2. Pinki Yadav, Kashmiri Lal, Lokesh Kumar, Ashwani Kumar, Anil Kumar, Avijit K. Paul, Rajnish Kumar. Synthesis, crystal structure and antimicrobial potential of some fluorinated chalcone-1,2,3-triazole conjugates // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2018. – Vol.155. – P.263–274.
3. Bahidja Cherfaoui, Tian-kun Guo, Hao-Peng Sun, Wei-Lin Cheng. Synthesis and evaluation of 4-(2-hydroxypropyl)piperazin-1-yl) derivatives as Hsp90 inhibitors // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2016. – Vol. 24. – P. 2423–2432.
4. Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Yu V.K., Imankulova K.N, Seilkhanov T.M. Synthesis, structure and pass predicted biological activity of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines // Chemical journal of Kazakhstan. – 2019. – № 1. –P. 281–286.
5. Сычева Е.С., Муканова М.С., Иманкулова К.Н., Ли Т.Е., Ю В.К. 4-Фенилнафтоксибутинилпиперазины в качестве ретардантов зерновых культур // Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Томск, 22 – 25 мая 2019 г. – С. 84–86.
6. Хабриев Р.У. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. – М.: Гриф и К, 2005.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА КАЗАХСТАНСКОГО ВИДА МОРКОВИ СОРТА КАРОТЕЛЬ

Ж.Н. Уванисканова¹, Г.А. Сейтимова¹, Ю.А. Литвиненко¹, Г.Ш. Бурашева¹,
М.К. Наурызбаев²

¹ Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан

² Центр физико-химических методов исследования и анализа, 050012, Алматы, Казахстан

Морковь дикая (*Daucus carota* L.) – двулетнее, реже однолетнее, веретеновидный, стебель круглый и гладкий, вверху тонкобороздчатый, до 1 м высоты. К роду *Daucus carota* L. принадлежат до 60 видов, распространенных преимущественно в Средиземноморском регионе, а также в Африке, Австралии, Новой Зеландии, в Северной и Южной Америке [1,2]. Травянистое растение (*Daucus carota* L.) является хорошим источником биологических активных веществ (БАВ). В моркови каротиноидный комплекс на 85-90 % представлен β-каротином [3]. В различных странах мира плоды моркови дикой применяются как лекарственное средство (ветрогенное, диуретическое, а также способствующее выделению песка из мочеточников и почек). В народной медицине используют в борьбе с сердечно-сосудистыми заболеваниями, а также есть попытки лечить рак [4].

К числу высокотехнологичных и перспективных методов, способных повысить эффективность производства фитопрепаратов и их качество, относится экстракция лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами [5].

Целью данной работы является изучение состава биологически активных веществ, выделение каротиноидов с использованием СКФ-CO₂-экстракции из *Daucus carota* L. казахстанского вида, а также подбор параметров процесса на выход каротиноидов.

Объект исследования – морковь (*Daucus carota* L.) сорта Каротель оранжево-красного цвета, собранные в Туркестанской, Алматинской и Павлодарской областях Казахстана. Свежее, тщательно вымытое и измельченное (размер частиц в диапазоне 5.0-7.0 мм) сырье высушено. По общепринятым методикам Государственной фармакопеи РК I издания определены количественные содержания основных групп БАВ, а также доброкачественность сырья: потеря массы при высушивании, зольность и экстрактивные вещества. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Количественное содержание основных групп БАВ и показатели доброкачественности моркови сорта Каротель (*Daucus carota* L.)

Место заготовок	Показатели доброкачественности сырья			Количественное содержание основных групп БАВ, (%)							
	Влажность	Общая зола	Экстрактивные вещества (30%-вод-сп.)	Каротиноиды	Сапонины	Флавоноиды	Дубильные вещества	Аминокислоты	Углеводы	Органические кислоты	Кумарины
Павлодарская область	13.9	12.9	53.8	22	0.5	2.1	1.06	6.3	7.2	1.8	0.6
Алматинская область	10.5	9.1	52.2	16.6	0.6	2.4	0.80	6.5	7.8	1.6	0.8
Туркестанская область	9.9	8.8	54.4	17.9	0.7	2.6	0.71	6.5	7.7	2.0	0.7

Методами двумерной и одномерной хроматографии на бумаге, а также ТСХ в различных системах растворителей установлено, что в исследуемых видах моркови содержатся следующие основные группы БАВ: каротиноиды, флавоноиды, органические кислоты, аминокислоты, сапонины и кумарины, а также полисахариды. Проведен сравнительный анализ биологически активных веществ моркови сорта Каротель (*Daucus carota* L.). Установлено, что влажность трех образцов колеблется от 9,85 до 13,96%. Из таблицы 1 следует, что по количественному содержанию флавоноиды, сапонины, аминокислоты, органические кислоты имеют одинаковые значения.

Для всех образцов из зольного остатка определен минеральный состав. Макро- и микроэлементы в общей золе определены методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ASSIN фирмы Карл Цейх. В моркови (*Daucus carota* L.) обнаружены 11 микро- и макроэлементов, тяжелые металлы присутствуют в допустимых дозах.

Так как во всех образцах обнаружены каротиноиды, нами поставлена задача по выделению суммы каротиноидов. Каротиноиды – это соединения, содержащиеся в растениях, придающие им красную, оранжевую и желтую окраску, а также они являются лабильными веществами. С этой целью использована сверхкритическая флюидная CO₂-экстракция. В настоящее время активно разрабатывается технология экстрагирования растительного сырья сжатыми и сжиженными газами, причем одним из наиболее интересных направлений в этой области является использование для экстракции диоксида углерода в сверхкритическом состоянии. Если параметры, такие как температура и давления будут превышать параметр критической точки, то газ при этом переходит в сверхкритическое состояние.

Сухое измельченное сырье подвергают сверхкритической флюидной экстракцией, варьируя технологические параметры. Из 500 г измельченной моркови, вложенного в капроновый мешок, CO₂-экстракцию проводят на лабораторном экстракторе СКФ-CO₂ (Thar 1000 F, Thar Technologies, Inc., Pittsburgh, PA, USA) при давлении от 150 до 200 bar, со-растворитель – 10 % этиловый спирт при температуре 40 °С, скорость со-растворителя 10 г / мин, получен светло-желтый экстракт в количестве 400 мл. Установлено, что варьирование давления и температуры флюида, продолжительности обработки позволяют получать экстракты с каротиноидами, спектрофотометрическим и хроматографическим методами определены их содержания. Полученные данные значимы для пищевой промышленности, где требуются натуральные красители и антиоксиданты.

С целью безотходного производства после обработки моркови сорта Каротель сверхкритической флюидной CO₂-экстракцией, используя газо-жидкостную хроматографию изучены в шротах амино-, жирнокислотный составы. Результаты сравнительного анализа жирных кислот указывают, что во всех трех образцах качественный состав одинаков, только отличаются их количественное содержание. Высокая концентрация среди жирных кислот отмечена для пальмитиновой (18.2-20.8 %) и линоленовой (54.1-69.7 %) кислоты. Линолевой кислоты больше в моркови собранного из Павлодарской области. В растениях содержатся 20 аминокислот, из которых основными аминокислотами являются аланин, лейцин, аргинин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты. Установлено, что морковь, собранная из Туркестанской области, богата аминокислотами.

Литература

1. Павлов Н.В. Флора Казахстана. – Алматы: Академия наук Казахской ССР, 1963. – Т 6. – С. 425.
2. Комаров В.П. Флора СССР. – М.: Академии Наук СССР, 1951. Т 17. – С. 288.
3. Кудрицкая С.Е. Каротиноиды плодах и ягод.– Киев: Выща шк., 1990. – 25 с.
4. Мещеряк Г.И. Морковь дикая (*Daucus carota* L.), ее биология и эфирномасличность в Молдавии: автореф. дис. ... канд. биол. наук: – Ленинград, 1966. – С. 4. – 16 с.
5. Калиев А.Т., Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш. Сверхкритическая флюидная CO₂-экстракция травы верблюжьей колючки киргизской (*Alhagi kirghisorum* Schrenk) // Известия научно-технического общества «КАХАК». – Алматы, 2010. – С. 56-59.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПУРПУРИНА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ НАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, И ИХ АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ

Т.В. Харламова, Р.Б. Сейдахметова, К.Д. Пралиев

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»,
050010, город Алматы, Республика Казахстан, ул. Ш. Уалиханова, 106
kharlamovaty@mail.ru

Одним из основных и интенсивно развивающихся направлений синтетической органической химии является целенаправленный поиск и создание новых, высокоэффективных и безопасных лекарственных средств. В настоящее время наблюдается формирование устойчивых штаммов возбудителей, возникновение мультирезистентных форм, появлением новых видов опасных патогенов, что является растущей глобальной проблемой здравоохранения [1-4] и определяет актуальность поиска и создания новых противомикробных средств. Производные 9,10-антрахинона представляют собой большую группу натуральных и синтетических хинонов имеющих большое структурное разнообразие и различие в химическом составе [5] и в настоящее время широко применяются как в промышленности, так и в медицине [6,7]. Соединения данного класса представляют перспективные источники антимикробных средств [8].

В настоящей работе в качестве базовой структуры для химических превращений был использован 1,2,4-тригидроксиантрахинон (пурпурин), который встречается в природе в растениях семейства *Rubia* [9]. Химической модификацией базового соединения хлорангидридами насыщенных циклических карбоновых кислот были получены производные (1, 2), структуры которых представлены ниже:

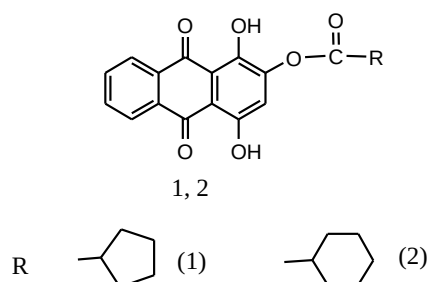


Таблица 1 - Характеристики производных 1, 2

Образец	R _f	Цвет	Молекулярный вес	Элементный анализ			
				Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
1	0,68 (гексан-этилацетат, 2:1) 0,79 (CCl ₄ -ацетон, 7:3)	Оранжевый	C ₂₀ H ₁₆ O ₆	67.9 0	4.27	68.21	4.54
2	0,71 (гексан-этилацетат, 2:1) 0,80 (CCl ₄ -ацетон, 7:3)	Оранжевый	C ₂₁ H ₁₈ O ₆	68.4 4	4.66	68.88	4.92

Изучение антимикробной активности выше указанных образцов проводилось по отношению к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, грамотрицательных штаммов *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и к дрожжевому грибку *Candida albicans* методом диффузии в агар (лунок). Препараты сравнения – бензилпенициллин

натриевая соль для бактерий и нистатин для дрожжевого грибка *Candida albicans*. Культуры выращивали на жидкой среде pH $7,3 \pm 0,2$ при температуре от 30 до 35°C в течение 18-20 часов. Культуры разводили 1:1000 в стерильном 0,9%-ном растворе натрия хлорида изотоническом, вносили по 1 мл в чашки с соответствующими селективными, питательными средами для изучаемых тест-штаммов и засевали по методу «сплошного газона». Антимикробная активность образцов оценивалась по диаметру зон задержки роста тест-штаммов (мм).

Из полученных экспериментальных данных следует, что пурпурин обладает умеренно выраженной антимикробной активностью в концентрации 1 мкг в отношении тест-штаммов *Staphylococcus aureus* и в концентрации 1мг в отношении тест-штаммов *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* и *Candida albicans*. В случае соединения (1) содержащего циклопентановый фрагмент выявлена умеренно выраженная антимикробная активность на штаммах *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis* с зоной задержки роста $15 \pm 0,2$ и $16 \pm 0,2$ соответственно. Наиболее активное соединение в данной серии опытов - образец (2), для который показал умеренно выраженную антимикробную активность в концентрации 1 мг в отношении тест-штамма *Staphylococcus aureus* с зоной задержки роста $19 \pm 0,1$, а также умеренно выраженную активность по отношению к тест-штамму *Escherichia coli*, которую не продемонстрировали другие тестируемые образцы.

Литература

1. WHO. Global action plan on antimicrobial resistance; 2015.
2. Rather I.A, Kim B-C., Bajpai V.K., Park Y-H. Self-medication and antibiotic resistance: Crisis, current challenges, and prevention. // Saudi Journal of Biological Sciences. – 2017. – Vol. 24, Issue 4. – P. 808-812.
3. Morehead M.S., Scarbrough C. Emergence of Global Antibiotic Resistance.// Primary Care: Clinics in Office Practice. – 2018. – Vol. 45, Issue 3. – P. 467-484.
4. Antimicrobial resistance surveillance in Europe 2012. Annual Report of the European Antimicrobial Resistance Surveillance Network (EARS-Net). European Centre for Disease Prevention and Control.: – Introduced 2013, Stockholm, 208 p. DOI: 10.2900/93403
5. R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones III*, Chapman and Hall, New York, 1987, pp. 345–526.
6. Файн В.Я. 9,10 - Антрахиноны и их применение. – М.: М.: Центр фотохимии РАН, 1999. - 92с.
7. Энциклопедия Лекарств 2017. РЛС. Выпуск 25. / Под ред. Г.Л. Вышковского. Веданта, Москва, 2016, 1288 с.
8. Kharlamova T.V. Natural Derivatives of 9,10-Anthraquinone and their antimicrobial properties. *Khimicheskij zhurnal Kazakhstana* [Chemical Journal of Kazakhstan]. – 2018. - № 4. – С. 185-215.
9. [Singh R., Geetanjali, Chauhan C.S.M.S 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus *Rubia*. //Chemistry biodiversity. – 2004. – Vol. 1. – P. 1241-1264.]

Работа проведена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по договору № 83 (приложение 1.7) от 02 марта 2018 года в рамках проекта по теме: «Поиск новых лекарственных веществ на основе доступных синтетических аналогов природных производных антрахинона» (ИРН AP05131788).

КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИАРЕНОВ ЩЕЛОЧНЫМИ СОЛЯМИ АЛКИЛУГОЛЬНЫХ КИСЛОТ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

К.М. Шалмагамбетов, Х.А. Суербаев, Г.Ж. Жаксылыкова, Н.Ж. Кудайбергенов,
Б.Г. Ауганбек

*Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби,
г. Алматы, Казахстан
e-mail: kairshan@yandex.ru*

С момента зарождения сверхкритических флюидных технологий и в ходе их последующего развития диоксид углерода привлекал к себе пристальное внимание исследователей не только как исключительно удобная среда для проведения реакций, но и как один из наиболее экологичных и безопасных реагентов [1-3]. При реализации таких технологий практически интересными являются прежде всего процессы, неосуществимые в обычных условиях, т. е. такие, в которых избыток и физические особенности CO_2 и как СК среды, и как синтетического реагента сыграли бы решающую роль.

В работе приводятся результаты систематического исследования прямого карбоксилирования фенола, впервые выполненного в среде сверхкритического диоксида углерода (СК- CO_2). При использовании СК- CO_2 одновременно в качестве реагента и растворителя был рассчитан на положительные кинетический и термодинамический эффекты. Положительный термодинамический эффект может быть связан с закономерным смещением равновесия под действием избытка CO_2 в сторону образования целевых продуктов [4], а именно в сторону карбоновых кислот. Кинетический эффект в СК среде может быть обусловлен низкой вязкостью раствора, высокой скоростью тепло- и массопереноса, избыточной концентрацией СК- CO_2 по сравнению с другими реагентами и, соответственно, возрастанием скорости целевого процесса. В то же время было понятно, что в процессе карбоксилирования могут происходить различные вторичные реакции. Таким образом, необходимо было исследовать реакцию систему в целом, не ограничиваясь анализом только продуктов прямого карбоксилирования.

Единственным промышленно освоенным процессом прямого карбоксилирования ароматических соединений сегодня является реакция Кольбе-Шмидта. Исследования карбоксилирования фенола в среде СК- CO_2 в условиях реакции Кольбе-Шмидта [5], а также в присутствии как оснований [6], так и кислот Льюиса [7], аналогичные нашим, были недавно осуществлены Т. Yamaguchi с сотрудниками. При этом были найдены оптимальные условия селективного получения салициловой кислоты с высокими выходами и продемонстрировано преимущество проведения реакции в СК- CO_2 по сравнению с традиционными методами.

Разработанный нами в лаборатории ЦФХМА метод получения салициловой кислоты имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционным промышленным способом получения салициловой кислоты по Кольбе-Шмидта [8-11]. Нами проведены исследования с целью выяснения влияния сверхкритического состояния диоксида углерода (используемого в качестве реакционной среды) на ход протекания реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом, изучено карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в среде сверхкритического диоксида углерода. Опыты были проведены при сверхкритических условиях в лабораторной установке, что и для газообразного диоксида углерода.

Как видно из таблицы 1, для сравнения опыты проводили при соотношениях исходных реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат], равных 1:1 и 3:1. При соотношении исходных реагентов, равных 1:1, выход целевого продукта ($T=160^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=73$ атм, $\tau=3$ ч) при продолжительности процесса 3 часа составил 17 %, выход салициловой кислоты на вступивший фенол составил 27,7 %. При этом же соотношении 1:1, но при продолжительности проведения реакции 5 часов ($T=160^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=73$ атм), выход салициловой кислоты составил 19 %, на вступивший в реакцию фенол 28 %, таким образом продолжительность реакции мало повлияла на выход. При соотношении исходных реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат], равных 3:1 при тех же параметрах проведения реакции, что и опыт 2 ($T=160^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=73$ атм, $\tau=5$ ч), выход салициловой кислоты составил 28 %, (39 % на

вступивший в реакцию фенол). При снижении продолжительности реакции с 5 часов на 3 часа при тех же параметрах ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=73$ атм) выход продукта составил 44 % (55 % при расчете на вступивший в реакцию фенол). Изучено влияние температуры на выход салициловой кислоты. При соотношении исходных реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат] равных 3:1 подъеме температуры до 220°C и при тех же параметрах процесса ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=73$ атм, $\tau=3$ ч) выход салициловой кислоты снизился до 37 %, и 48,7 % на вступивший фенол.

Таблица 1 – Карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в среде сверхкритического диоксида углерода

№ п/ п	Условия проведения реакции					Выход салициловой кислоты	
	Соотношение реагентов [C ₆ H ₅ OH]: [NaOC(O)OC ₂ H ₅]	Температура, °C	Давление, атм	Продолжительность*, ч	Газовая среда	На взятое количество фенола	На вступивший в реакцию фенол
1	1:1	160	73	3	CO ₂	17,0	27,7
2	1:1	160	73	5	CO ₂	19,0	28,0
3	3:1	160	73	5	CO ₂	28,0	39,0
4	3:1	160	73	3	CO ₂	44,0	55,0
5	3:1	220	73	3	CO ₂	37,0	48,7

Таким образом установлено, что оптимальными параметрами реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в среде сверхкритического CO₂ является соотношение исходных реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат]=3:1; $T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=73$ атм, $\tau=3$ ч. Однако следует отметить, что работы по нахождению оптимальных параметров проведения процесса карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в среде сверхкритического диоксида углерода требуют дальнейшего изучения.

Литература

1. Green chemistry using liquid and supercritical carbon dioxide / Ed. by J.M. DeSimone, W. Tumas. New York: Oxford University Press, 2003. 259 p.
2. Ryoji Noyori, Takao Ikariya. In: Stimulating Concepts in Chemistry / Ed. by F. Vogtle, J.F. Stoddart, M. Shibasaki. Weinheim: WILEY-VCH, 2000. P. 14.
3. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock / Ed. by M. Aresta. Weinheim: WILEY-VCH, 2010. 394 p.
4. Beckman E.J. J. Supercrit. Fluids. 2004. Vol. 28. No. 2—3. P. 121.
5. Takayuki Iijima, Tatsuaki Yamaguchi. Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. No. 30. P. 5309.
6. Takayuki Iijima, Tatsuaki Yamaguchi. Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 345. No. 1. P. 12.
7. Takayuki Iijima, Tatsuaki Yamaguchi. J. Mol. Cat. A: Chemical. 2008. Vol. 295. No. 1—2. P. 52.
8. Х.А. Суербаев, К.М. Шалмагамбетов. Карбоксилирование гидроксиаренов солями щелочных металлов этилугольной кислоты. // Химическая технология. -2011. - №10. – С.598-602.
9. Х.А. Суербаев, О.Е. Михненко, Г.Б. Ахметова, К.М. Шалмагамбетов, Е.Г. Чепайкин. Карбоксилирование нафтолов натриевой солью этилугольной кислоты. // Нефтехимия.-2005.-Т.45, №5.-С.364-366.
10. Х.А. Суербаев, Г.Б. Ахметова, К.М. Шалмагамбетов. Предварительный патент Республики Казахстан № 17877. Способ получения салициловой кислоты. Заявл. 01.04.2005./ // Промышл. собственность. Офиц. бюлл. –2006. - №10. –С.11.
11. Х.А. Суербаев, О.Е. Михненко, К.М. Шалмагамбетов, Д.К. Кияшев, С.Е. Келимханова, Ш.Р. Тулеуова, Б.О. Дарикулова. Новый способ получения салициловой кислоты. // Фармация Казахстана. -2004. -№5. -С.39-40.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВ БОРИДОВ ТИТАНА И ХРОМА

Р.Г. Абдулкаримова, Н.М. Асанбек, Х.М. Болатбекова

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
abdulkarimovaroza@mail.ru*

Создание новых материалов с различным комплексом свойств нового уровня качества на базе широко распространенного сырья, в том числе и техногенного, в настоящее время определяется задачами научно-технического прогресса. Одним из основных источников борных руд Казахстана являются бораты Индерского месторождения. Это доступное сырье можно использовать для получения борсодержащих тугоплавких порошковых материалов [1,2]. Известные методы получения подобных материалов отличаются большими энергозатратами и высокой трудоемкостью. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в настоящее время является одним из эффективных подходов при создании новых материалов [3]. Немаловажную роль при получении материалов в СВС – режиме играет предварительная механохимическая активация (МА), которая позволяет достичь высокой степени дисперсности частиц, изменить структуру, энергоемкость и, следовательно, обеспечить высокую реакционную способность материала [4].

Процесс синтеза диборидов титана и хрома проходит по следующим реакциям в волне горения:



Эксперименты проводили в реакторе высокого давления (рисунок 1). Основным элементом установки является металлический толстостенный шаровидный корпус, с толщиной стенки 60 мм и емкостью 45 литров. Для термопарных выводов и подачи электроэнергии в нижней крышке установлены токоподводные штуцеры. Подача и выпуск газа осуществляется через гибкие шланги высокого давления, снабженные быстроразъемными соединениями, установленными на верхней крышке. Для увеличения концентрационных пределов проведения СВ-синтеза внутри реактора размещена трубчатая нагревательная печь, позволяющая предварительно нагреть исследуемый образец до 1000 °С. Для контроля измерения температурных данных процессов СВ-синтеза использовалась компьютерная установка регистрации температур. Удаление остаточного воздуха из реактора осуществляется с помощью вакуумного насоса.

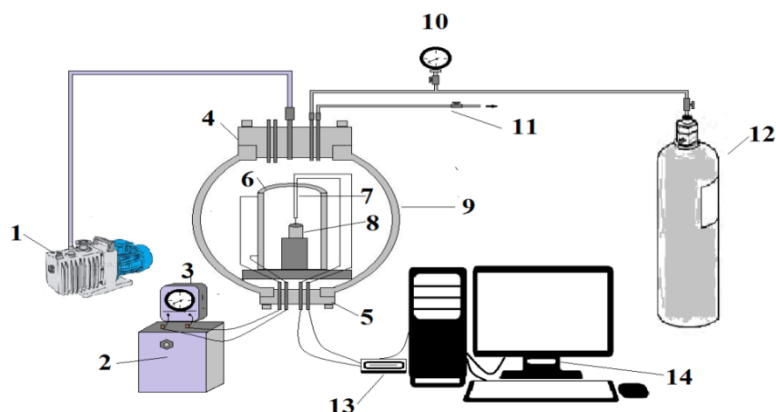


Рисунок 1 – Реактор высокого давления

1 – вакуумный насос, 2 – трансформатор, 3 – амперметр, 4 – верхняя крышка реактора, 5 – нижняя крышка реактора, 6 – трубчатая нагревательная печь, 7 – термопара, 8 – образец, 9 – корпус реактора, 10 – манометр, 11 – впускной и выпускной вентили, 12 – баллон с аргоном, 13 – блок системы сбора данных LTR-U-1, 14 – компьютер

Известно, что с применением предварительной МА в высокоэнергетической планетарной мельнице уменьшаются размеры частиц порошков, повышается реакционная способность компонентов при СВС. Скорость твердофазных реакций, в которых один или несколько компонентов находятся в твердой фазе, определяется как величиной поверхности раздела реагирующих фаз, так и удельной реакционной способностью. Как следствие, после предварительной МА происходит ускорение химических реакций, кроме того наблюдается уменьшение начальной температуры СВ-синтеза [3,4].

Исследован рентгенофазовый состав продуктов СВС титан-, хромсодержащих – систем после прохождения процесса СВС, а также после обработки продуктов СВС соляной кислотой. По результатам исследований установлено, что при увеличении времени МА увеличивается и процентное содержание исследуемого продукта диборида титана и хрома, примеси из соединений кальция, магния уменьшаются. Оптимальным временем предварительной МА является 5–7 минут. Представляло интерес исследовать микроструктуру и морфологию полученного СВС– продукта системы $TiO_2-B_2O_3$ (руда)–Mg методом сканирующей электронной микроскопии.

На рисунке 2 представлена микроструктура и размеры частиц СВС продукта без предварительной МА и с использованием МА исходных реагентов системы $TiO_2-B_2O_3$ (руда) – Mg.

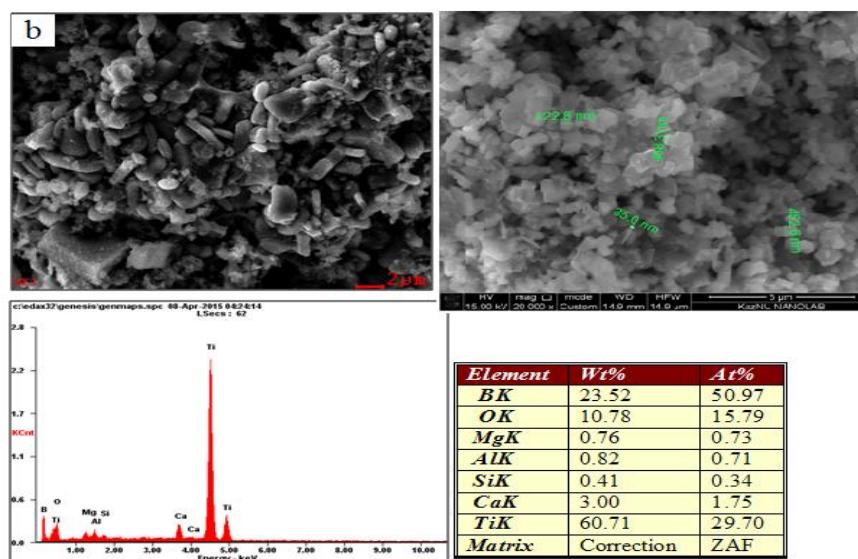


Рисунок 2 – Микроструктура продуктов СВС и элементный анализ (SEM) системы $TiO_2-B_2O_3$ (руда) – Mg (а–без МА , б– 5 мин МА)

Таким образом, показано, что комплексное использование МА и СВС дает возможность получить субмикронный и наноразмерный порошок диборидов металлов в инертной среде при использовании в качестве восстановителя магния, боратовой руды и оксидов соответствующих металлов. Установлено, что применение предварительной МА шихты способствует образованию наноразмерных частиц тугоплавких порошков боридов титана и хрома

Литература

1. Raimkhanova D. S., Abdulkarimova R. G., Mansurov Z.A. Reseach of Nanostructure Formation During SHS of Boride Containing Composite Materials // Journal of Materials Science and Chemical Engineering.– 2014. Vol.2. – P.66–69.
2. Дияров М.Д., Каличева Д.А., Мещеряков С.В. Природные богатства Индера и их использование. – Алма-Ата: Наука, 1981.–102 с.
3. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 157–170.
4. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ SrTiO_3 , ДОПИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Б Бакболат, К.М. Ыскак, Д. Бактибаева, Ф.Р. Султанов, Ч.Б. Даулбаев

*КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, пр.аль-Фараби 71
Институт Проблем Горения, Алматы, ул. Богенбай батыра 172
boss_carter@mail.ru*

Развитие чистой и возобновляемой энергии является ключевым направлением для удовлетворения растущих глобальных потребностей в энергии и решения экологических проблем, вызванных чрезмерным использованием ископаемых видов топлива. Одним из наиболее привлекательных вариантов является преобразование солнечной энергии в водород с помощью процесса фотокаталитического расщепления воды. Процесс фотокаталитического расщепления воды включает в себя три основных этапа: поглощение фотонов с энергиями, превышающими ширину запрещенной зоны полупроводника, что приводит к генерации электронно-дырочных пар в полупроводниковом материале; разделение зарядов с последующей миграцией этих фотогенерированных носителей; окислительно-восстановительные реакции с выделением водорода и кислорода.

В настоящее время 95% коммерческого водорода получают из не возобновляемых источников. Возобновляемое производство водорода пока не пользуется популярностью, поскольку стоимость по-прежнему высока. Солнечная и энергия ветра являются двумя основными источниками возобновляемой энергии, и они также являются многообещающими источниками для производства возобновляемого водорода. Переход на водородную экономику основан на различных фундаментальных и организационных факторах, главным образом в отношении производства, хранения и распределения энергии.

В целом, для получения водорода фотокаталитическая система должна состоять из: реагента, фотокатализатора, фотореактора и источника света. Реагентом может быть сама вода или смешиваться со вспомогательными веществами. Фотокатализаторы должны работать при ультрафиолетовом, либо видимом свете. Фотокатализаторы, поглощающие свет в видимом диапазоне, могут гарантировать захват значительной части энергии, излучаемой солнечным светом. Для эффективного производства водорода требуется эффективное взаимодействие между светом, катализатором и реагентами. Фотокатализ начинается с облучения светом с энергией, большей или равной ширине запрещенной зоны фотокатализатора, образуя электрон-дырочные пары. Фотогенерированные электроны участвуют в процессе восстановления, а дырки - в процессе окисления.

В данной работе объектами исследования служат волокна на основе SrTiO_3 с добавлением частиц металлов. В качестве легирующих частиц металлов были выбраны железо, хром и медь, которые способны улучшить фотокаталитические свойства полученных волокон на основе SrTiO_3 . Предметом исследования являются процесс электроформирования наноразмерных полимерных волокон с частицами титаната стронция, изучение физико-химических свойств, фазового состава, морфологии поверхности, а также процесса фотокаталитического расщепления смеси «вода – органический спирт» с получением водорода.

Исследованы параметры процесса электроформирования наноразмерных волокон для фотокаталитических покрытий. Установлено, что оптимальными параметрами для получения волокон на основе ПАН с средним диаметром до 100 нм методом электроформирования являются: соотношение ПАН/растворитель – 10:90, значения высоковольтного напряжения - 16 кВ, скорость подачи шприцевого насоса - 1,5 мл/ч, расстояние от иглы до коллектора - 15 см.

Получен порошок титаната стронция чистотой 97 % со средними размерами частиц до 100 нм, в качестве исходных материалов для его получения использовались TiO_2 и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Синтезированы наноразмерные волокна на основе титаната стронция/ПАН методом электроформирования. Установлено, что оптимальным соотношением ПАН/растворитель/титанат стронция для формирования волокон требуемых размеров является 10:80:10 от общей массы раствора.

Исследование физико-химических свойств полученных волокон на основе титаната стронция/ПАН показало, что полученные пленки представляют собой разветвления волокон с частицами титаната стронция со средним размером до 100 нм, равномерно распределенными по их поверхности. Наличие частиц титаната стронция на поверхности волокон доказано рентгенофазовым анализом. Установлено, что размер нановолокон на основе титаната стронция/ПАН до кальцинации составляет 200 нм, после кальцинации снижается до 80-100 нм, что, в свою очередь способствует улучшению их фотокаталитических свойств. Результаты термогравиметрического анализа показали, что оптимальная температура кальцинации волокон на основе титаната стронция/ПАН составляет 700 °С.

В результате проведенных работ в рамках данного проекта была показана возможность применения пленок их наноразмерных волокон на основе титаната стронция/ПАН в качестве фотокатализаторов для получения водорода расщеплением смеси «вода – органический спирт». В качестве продолжения проекта планируется фотокаталитическое разложение смеси «вода – органический спирт» полученными волокнами на основе титаната стронция/ПАН с получением водорода и кислорода и дальнейшее улучшение их фотокаталитической активности путем добавления частиц металлов.

Исследованы параметры процесса получения микро- и наноразмерных волокон на основе SrTiO_3 с добавками частиц металлов. Определены оптимальные соотношения для синтеза волокон на основе SrTiO_3 с добавлением частиц железа, хрома и меди. Растворы для электроформирования волокон на основе SrTiO_3 с добавлением частиц металлов имеют следующие оптимальные соотношения: SrTiO_3 :ПАН: Fe^{3+} :растворитель – 1:10:2:87, SrTiO_3 :ПАН: Cr^{3+} :растворитель – 0,5:9:2,5:88 и SrTiO_3 :ПАН: Cu^{2+} :растворитель – 1:10:2:87. Исследование физико-химических свойств полученных волокон на основе SrTiO_3 с добавками частиц металлов показало, что полученные волокна имеют непрерывную цилиндрическую форму без дефектов с хаотичным расположением и средним диаметром от 200 до 400 нм.

Определен оптимальный режим кальцинации полученных волокон на основе SrTiO_3 с добавлением частиц металлов: термостабилизация волокон при температуре 180 °С в кислородсодержащей среде в течение 15 минут и кальцинация при температуре 500 °С в течение 30 минут в воздушной среде. Исследование физико-химических свойств кальцинированных волокон на основе SrTiO_3 с добавлением частиц металлов показало, что после кальцинации волокон полученный порошок представляет собой композит с пористой структурой с небольшим количеством углеродного остатка. Установлено, что параметр кристаллической решетки для всех образцов SrTiO_3 с добавлением частиц металлов равен 3,9036 Å. Определено, что в результате кальцинации волокон на основе SrTiO_3 с добавлением железа, хрома и меди средний размер частиц составляет 300 нм, 4 и 1 мкм, соответственно.

Исследование спектров пропускания и отражения показало, что значения ширины запрещенных зон фотокатализаторов на основе SrTiO_3 с добавками частиц хрома, меди и железа составляют 2,89, 2,84 и 3,11 эВ, соответственно. В результате проведенных экспериментальных работ по получению водорода фотокаталитическим расщеплением смеси «вода – органический спирт» с использованием фотокатализаторов на основе SrTiO_3 и частиц металлов, определены оптимальные параметры процесса и выявлены максимальные скорости выделения водорода. Установлено, что скорость фотокаталитического выделения водорода из смеси «вода – органический спирт» с использованием волокон на основе SrTiO_3 в ходе УФ-излучения мощностью 40 Вт составляет 305,96 $\mu\text{моль/час}$, для волокон на основе SrTiO_3 с добавлением частиц железа – 344,67 $\mu\text{моль/час}$, для волокон на основе SrTiO_3 с добавлением частиц хрома – 398,93 $\mu\text{моль/час}$ и для волокон на основе SrTiO_3 с добавлением частиц меди – 420,82 $\mu\text{моль/час}$.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПРЕССОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В ПИРОТЕХНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

И.М. Вонгай, И.В. Танцерева, Р.Г. Абдулкаримова, Н.Т. Мақұлбек

*Казахский национальный университет имени аль – Фараби
ТОО «Алма ДК», г. Алматы, ул. Туркебаева, 199
bagina_irina@mail.ru*

Аннотация. В работе рассмотрены проблемы формирования химических изделий методом прессования в пиротехнических производствах. Найдены оптимальные скорости нагружения при прессовании пиротехнических составов различной чувствительности. Рассмотрены методы устранения формирования очагов напряжения при прессовании пиротехнических составов.

Основная часть. Зачастую применение пиротехнических составов в виде прессованных таблеток ограничивается высокой чувствительностью составов к трению. В свою очередь это ведет к снижению рабочих характеристик, а также стабильности готовых пиротехнических изделий ввиду необходимости замены высокочувствительных составов на менее чувствительные аналоги, имеющие соответственно более низкие показатели работы.

Огромную роль при формировании пиротехнических составов методом прессования, как для увеличения производительности, так и для безопасности производства играет такой параметр как скорость нагружения. Так для пиротехнических составов, имеющих достаточно высокие показатели чувствительности, увеличение скорости нагружения выше определенных пределов приводит к воспламенению составов в матрице, а в критических случаях - к взрыву.

В проведенных нами экспериментальных исследованиях изучены вопросы возможности прессования пиротехнических систем с высокой чувствительностью к трению на примере высокочувствительной воспламенительной системы:

Калия нитрат (KNO_3) – 28 – 30 масс. %,
Пероксид бария (BaO_2) – 40 масс. %,
Порошок магния (Mg) – 18-22 масс.%,
Кремний (Si) – 5-10 масс.%,
Смола фенолформальдегидная – 7-12 масс.%

В пиротехническом производстве для формирования смесей методом прессования применяют в основном гидравлические таблет – пресса, а также таблет – пресса роторного типа с задаваемыми показателями давления прессования и скорости нагружения. Прессование осуществляется с использованием односторонней схемы приложения статической нагрузки во избежание вероятности попадания материала между пуансоном и матрицей при двусторонней схеме[1].

Прессование подготовленного порошкообразного пиротехнического состава осуществляется двумя процессами: структурной деформацией, когда частицы материала смещаются друг относительно друга, принимая возможно более плотную упаковку, и деформацией частиц (обратимой (упругой) или необратимой (пластической), при которой происходит изменение параметров самих частиц смеси, а также расширение зон контакта[2]. Результаты проведенных испытаний представлены на рисунке 1.

Из рисунка видно, что при скорости нагружения $1000 \text{ кгс/см}^2 \cdot \text{сек}$ вероятность воспламенения пиротехнического состава равна нулю. Однако при увеличении скорости нагружения в 2,5 раза вероятность воспламенения вырастает до 50%, что в свою очередь приводит к невозможности применения системы в виду чрезвычайной опасности производства.

Для снижения чувствительности пиротехнических составов трению в настоящее время применяют различные методы. Одним из основных способов снижения чувствительности составов к трению является введение так называемых «смазывающих веществ» в количестве до 5 масс.% . В качестве таких веществ могут выступать различные масла, парафины. При необходимости введения неорганического смазывающего вещества в основном используется электродный графит.

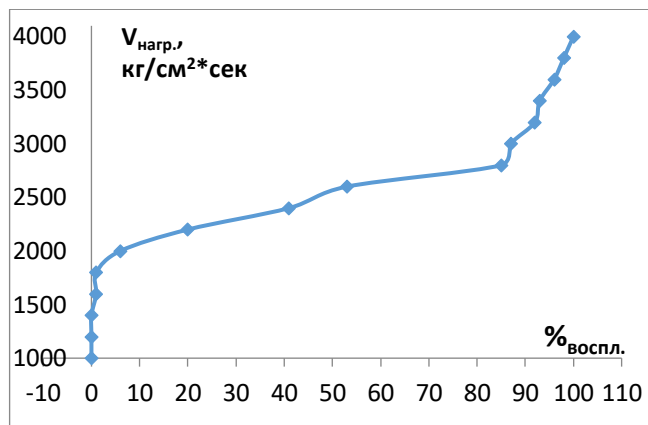


Рисунок 1 – Зависимость частотности воспламенения высокочувствительных пиротехнических составов на основе пероксидов металлов от скорости нагружения при прессовании

В результате проведенных исследований установлено, что введение в воспламенительные составы на основе пероксида бария парафинов снижает процент воспламеняемости при той же скорости нагружения 1,5 – 1,8 раза, однако его введение более 5 масс.% приводит к ухудшению рабочих характеристик состава за счет появления необходимости расхода энергии на прогрев и испарение парафина.

Литература

1. М.Б. Генералов. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ.//М., ИКЦ Академкнига. – 2004., 398 с.
2. Радомысельский, И.Д. Некоторые особенности уплотнения порошков на разных стадиях прессования/ И.Д. Радомысельский, Н.И. Щербань// Порошковая металлургия. – 1980. - № 11. – С. 12 – 19.

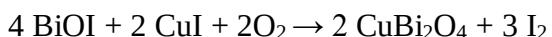
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК CuBi_2O_4

М.Б. Дергачева, Г.М. Хусурова, Д.С. Пузикова

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

CuBi_2O_4 представляет интерес в качестве активного полупроводника p -типа как фотокатализатор для получения водородного топлива из воды. Он представляет собой смешанный металл-оксидный полупроводник p -типа с энергией запрещенной зоны 1,6-1,8 эВ и потенциалом начала фототока около 1 В относительно стандартного водородного электрода. Ширина запрещенной зоны и потенциал начала фототока CuBi_2O_4 делают его идеальным кандидатом для использования в качестве фотокатода в фотоэлектрохимических устройствах для получения электрического тока или фотолиза воды [1-3].

В настоящем исследовании разработан новый способ синтеза наноструктурных пленок CuBi_2O_4 с размером частиц $25,7 \pm 4,7$ нм. Способ включает электрохимическую стадию, в которой получали прекурсор оксоидид висмута BiOI методом электрохимического осаждения на FTO/стекло подложки (стадия 1). Затем, на полученные пленки BiOI проводили осаждение CuI методом многоразового химического осаждения (SILAR) (стадия 2). После проведения 50-150 циклов SILAR для осаждения CuI получена пленочная гетероструктура BiOI/CuI . Эту структуру прогревали на воздухе при температуре 450 °С в течение 2 часов. В результате прогрева полученной пленки происходит образование смешанного оксида CuBi_2O_4 :



Состав полученных пленок подтвержден методом EDAX.

Исследования структуры (SEM, XRD) и фотоэлектрохимических параметров (PEC) показали, что полученные нанокристаллические пленки CuBi_2O_4 имеют развитую поверхность (рис.1а).

Исследование спектров комбинационного рассеяния показало совпадение с Рамановскими спектрами полученных пленок CuBi_2O_4 (Рис.1б).

Полученные пленки демонстрируют высокую фотоэлектрохимическую активность ($i_{ph} \approx 200$ мкА / см²).

Как видно (рис.1в) из зависимости «плотность фототока-потенциал», электрод CuBi_2O_4 демонстрирует исключительно катодный фототок, который начинается при 300 мВ и увеличивается с увеличением катодной поляризации электрода. Фототок записывается в режиме «включение-выключение» освещения при длине волны 465 нм. Катодный темновой ток близок к нулю и практически отсутствует вплоть до потенциала около минус 200 мВ

Высокие значения фототока в пленках сложного оксида CuBi_2O_4 , полученных этим методом, позволяют считать этот материал перспективным для использования в фотоэлектрохимических солнечных элементах и фотоэлектрохимических устройствах разложения воды.

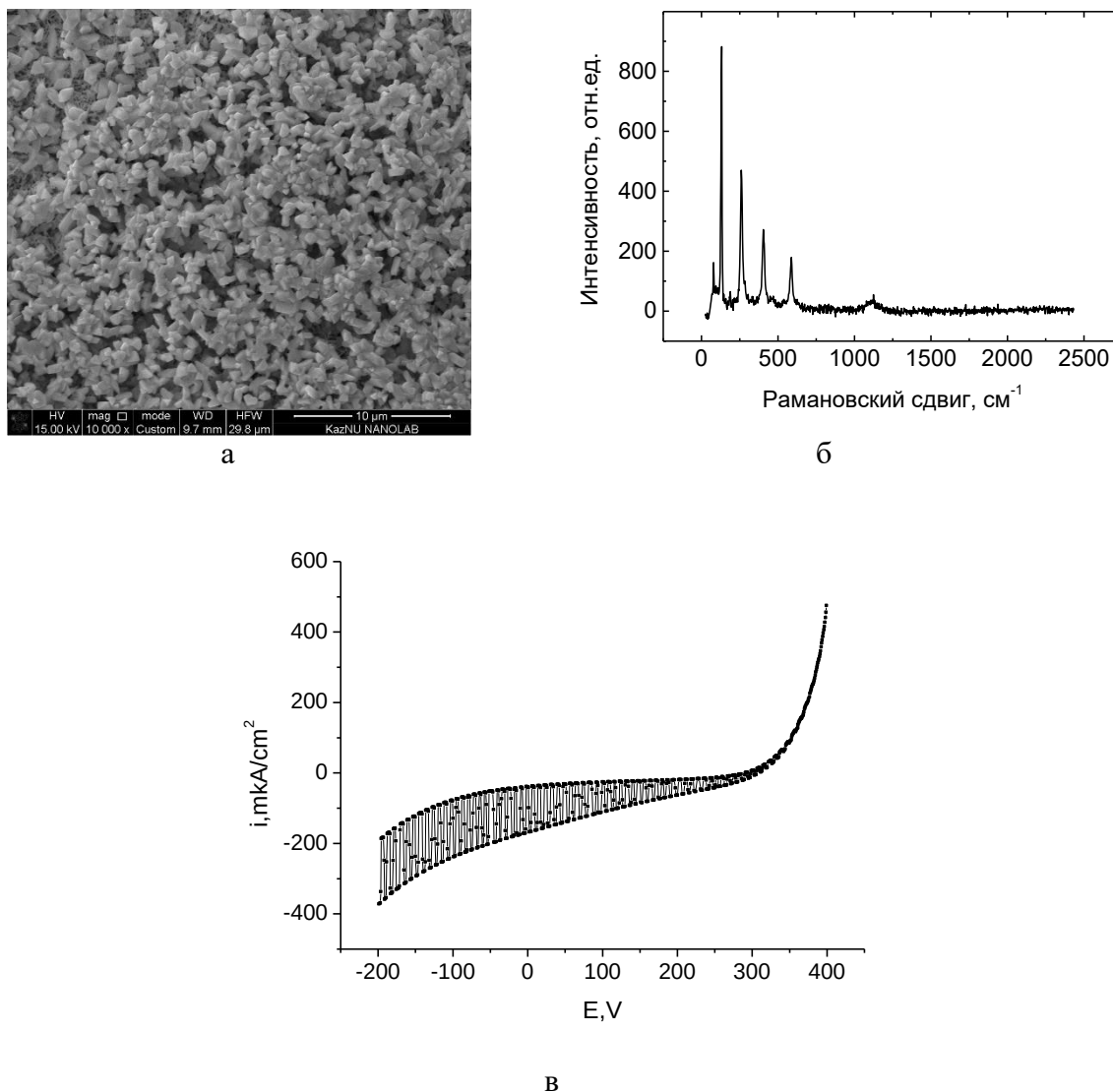


Рисунок 1 - Микрофотография поверхности CuBi_2O_4 (а), спектр комбинационного рассеяния (б), поляризационная кривая плотности фототока (в)

Способ разработан совместно с профессором Стрельцовым Е.А. и к.х.н. Малащенко Н.А. (Белорусский госуниверситет). Работа выполнена по гранту МОН РК, проект AP05130392.

Литература

1. T. Arai, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, Sayama K. High-throughput screening using porous photoelectrode for the development of visible-light-responsive semiconductors. // J. Comb. Chem. - 2007. - Т. 9. - P.574-581
2. S. Berglund, F. Abdi, P. Bogdanoff, A. Chemseddine, D. Friedrich, R. van de Krol. Comprehensive Evaluation of CuBi_2O_4 as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting. // Chem.Mater. – 2016. - № 28. – P. 4231-4242.
3. N. T. Hahn, V. C. Holmberg, B. A. Korgel, and C. Buddie Mullins. Electrochemical Synthesis and Characterization of p- CuBi_2O_4 Thin Film Photocathodes. // J. Phys. Chem.–2012. - №116. – P. 6459-6466.

OBTAINING OF NANOSTRUCTURED BIOCOMPOSITE FEED ADDITIVES

B. Kaidar^{1,2}, G. Smagulova^{1,2}, B. Elouadi³, Z. Mansurov^{1,2}¹*al – Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan*²*Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan*³*Universite de La Rochelle, La Rochelle, France**kaydar.bayan@gmail.com*

In the doctrine of food security of the Russian Federation and Belarus, the role of an important source in replenishing food resources is given to the poultry industry, and in Kazakhstan – cattle and horse breeding. Increasing the productivity of poultry and animals is a priority for both the industry and the country as a whole. However, with increasing productivity in livestock and poultry it becomes harder to maintain. The increasing nutritional value of feed in part of the increase in protein loads the body of the animal and requires an increase in energy in the form of carbohydrates for digestion and absorption of food. The imbalance of physiologically necessary nutrients in such a situation, and their actual presence in the feed, lead to feed stress. Poultry farmers are forced to take measures to save livestock, as a rule, these are antibacterial agents that actually partially relieve stress by eliminating dysbacteriosis associated with fodder stresses. Increasing the nutritional value of food due to the required amount of carbohydrates is limited to the fiber, which is part of the grain, and increasing the nutritional value of food due to fat destroys an important part of the digestive system - the microflora.

Rice husk – is the shell of the grain, separated when peeling rice. It is characterized by a high content of silicon dioxide SiO₂. Rice husk is difficult to dispose of, as it burns poorly, practically does not rot, and is highly abrasive. Rice hulls have so far been of limited use, and are often used to obtain, by high-temperature pyrolysis, silica in a composition with carbon.

The disposal of this waste is an important technological task. The rice husk subjected to the physicochemical processing can serve as the most valuable raw material for obtaining all kinds of valuable products, including fodder, which have high economic profitability. In addition, from rice materials (rice husks, rice straw) by varying the temperature of pyrolysis, you can get biochar, which shows high yield and unique chemical properties due to the content of silica elements in its chemical structure.

Found original methods for the enzymatic hydrolysis of solid substrates, combining various types of mechanical processing of the reaction suspension with conducting biochemical reactions in situ. This allows you to get, for example, from lignocellulose raw materials glucose substrate of a high concentration (12-15%) without additional evaporation. The need to update the reaction surface of the solid substrate and remove the intermediate hydrolysis products of oligosaccharides, which have limited solubility in water, impede the access of water and enzymes to the reaction zone and lead to a stop of hydrolysis, requires the use of various methods of mechanical processing, including ultrasonic treatment.

POLYMER COMPOSITE ELECTROLYTES FOR LITHIUM-ION BATTERIES

S. Kalybekkyzy^{1,3}, N. Kassenova^{1,2}, A. Kopzhasar^{1,2}, M. V. Kahraman³,
Zh. Bakenov^{1,2}, A. Mentbayeva^{1,2}

¹National Laboratory Astana, Nazarbayev University,
Nur-Sultan, 010000, Kazakhstan;

²School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University,
Nur-Sultan, 010000, Kazakhstan,

³Department of Chemistry, Marmara University,
Istanbul, 34722, Turkey
almagul.mentbayeva@nu.edu.kz

Rechargeable lithium-ion batteries (LIBs) are leading power sources that are currently used in portable electronic devices and electric vehicles due to their high energy density, high operating voltage, low self-discharge, and long cycle-life [1-2]. Despite the mentioned advantages as the energy storage device, the LIBs are often criticized for the safety issues of conventional liquid electrolytes. SPEs are an important alternative to liquid electrolytes with enhanced mechanical integrity whilst retaining the high electrochemical performance. Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) is one of the promising polymers for preparation of flexible SPEs because it has a very low glass transition temperature $T_g \sim -125$ °C, highly flexible chains and large free volume [3]. Here we report on a series of PDMS based UV-cross-linked flexible polymer films as SPEs.

Hydroxy terminated PDMS, trimethylolpropane ethoxylate triacrylate (ETPTA), polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) and lithium bis(trifluoromethane)sulfonamide (LiTFSI) as Li salt were chosen to prepare UV-cross-linked flexible polymer film. First, PDMS was acrylated with acryloyl chloride to obtain UV-curable polymer [4]. Further cross-linkable polymer blend (PDMS-ETPTA-PEGDA) was prepared with a different ratio of polymer and lithium salt varying mass ratio of EO/Li⁺ as 6, 18, and 32. LiTFSI was dissolved in THF before adding to polymer mixture. Finally, the prepared polymer blend with photo initiator (Darocure 1173) was casted onto a glass plate and exposed to UV-irradiation for 3 min. The obtained films were dried under vacuum at 60 °C during 18 h to remove residual solvent. All preparation procedures were conducted in an argon-filled glove box. Structural characterization of prepared SPEs were conducted and electrochemical performance was investigated.

All prepared SPEs exhibited excellent flexibility. Structural characterization of polymers was performed by FTIR spectroscopy. As shown in Fig. 1 (a), the characteristic vibration peaks at 1632 cm⁻¹ corresponding to C=C stretching indicate acrylated form of the polymers. The peak of acrylic functional group disappeared after UV-curing, confirming the entire cross-linkage of the polymer. Mechanical and thermal properties of SPEs were studied by TGA, DSC and stress-strain analysis. According to the TGA results, the main degradation of SPEs starts from about 330 °C.

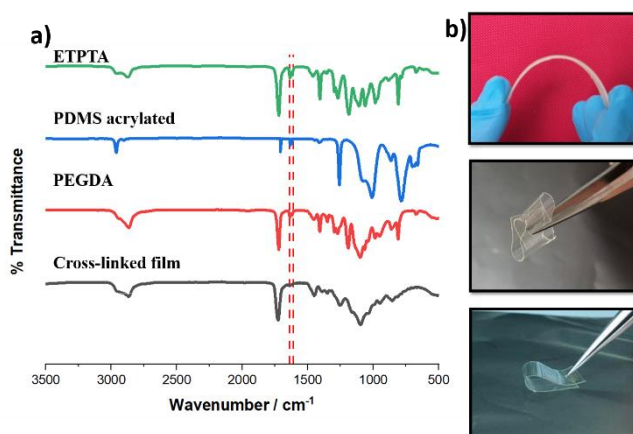


Fig. 1 (a) FT-IR spectroscopy of ETPTA, PDMS, PEGDA and cross-linked film and (b) photographs of prepared flexible SPE.

Obtained transparent SPEs exhibited excellent mechanical properties. Coin cells were assembled using prepared SPEs sandwiched between stainless steel and Li metal electrodes. SPE with $\text{EO/Li}^+ = 6$ exhibited electrochemical stability above 4.8 V (vs. Li/Li^+). The ionic conductivities were determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using coin cells with the electrolyte sandwiched between two stainless steel blocking electrodes. The EIS measurements were carried out at a frequency ranges from 10 Hz to 1 MHz from room temperature to 90 °C with a temperature step of 5 °C. Sufficient time was allowed at each temperature for thermal equilibration and reproducibility of the data. SPE with $\text{EO/Li}^+ = 6$ possess ionic conductivity $1.25 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 80 °C.

Also gel polymer electrolytes (GPEs) have grabbed much attention over liquid electrolytes in LIBs because of leak proof, longer shelf life and safety. GPE consists of a porous polymer host and saturated liquid electrolyte within. An effective method to prepare polymer membranes for GPE is electrospinning method. There are some advantages of electrospun fibers including high porosity, uniform structure, large surface area, high permeability leading to the high uptake of a liquid electrolyte and thus a high ionic conductivity.

Herein poly(vinyl alcohol)/maleic anhydride/tetraethyl orthosilicate (PVA/MA/TEOS) polymer fibers were prepared in different ratios by the electrospinning technique. The GPEs are obtained after immersing the electrospun membranes in liquid electrolyte of lithium salt in a mixture of organic solvents. The morphology of the prepared electrospun fibers studied by scanning electron microscope (SEM), thermal stability was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA), the electrochemical performances of the GPE were studied by AC impedance measurement and charge/discharge cycle test.

References

- [1] H. Gwon, J. Hong, H. Kim, D. H. Seo, S. Jeon, and K. Kang, "Recent progress on flexible lithium rechargeable batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 538–551, 2014.
- [2] S. Kalybekkyzy, A. Mentbayeva, M. Vezir Kahraman, Y. Zhang, and Z. Bakenov, "Flexible S/DpAN/KB nanofiber composite as binder-free cathodes for Li-S batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 3, pp. A5396–A5402, 2019.
- [3] M. S. Grewal, M. Tanaka, and H. Kawakami, "Free-standing polydimethylsiloxane-based cross-linked network solid polymer electrolytes for future lithium ion battery applications," *Electrochim. Acta*, vol. 307, pp. 148–156, 2019.
- [4] C. A. Schoener, C. B. Weyand, R. Murthy, and M. A. Grunlan, "Shape memory polymers with silicon-containing segments," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 9, pp. 1787–1793, 2010.

Acknowledgement

This work was supported by the Faculty-development competitive research grant "Development of safe and high performance flexible Li-ion batteries", SOE2019004 from Nazarbayev University and the targeted state program No. BR05236524 "Innovative Materials and Systems for Energy Conversion and Storage" from the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for 2018-2020.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ
КОАКСИАЛЬНОМ ГОРЕНИИ ТОПЛИВ****Б.Т. Лесбаев^{1,2}, Н. Рахымжан^{1,2}, Н. Момытбеков², Н.Г. Приходько^{1,3}, З.А. Мансуров^{1,2}**¹ *Институт Проблем Горения, Богенбай Батыра 172, Алматы, Казахстан.*² *Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, проспект аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан.*³ *Алматинский Университет Энергетики и связи, ул. Байтурсунова 126, Алматы, Казахстан*
lesbayev@mail.ru

Процесс горения представляет собой сложную цепную химическую реакцию, проходящую через множество параллельных элементарных актов: реакции зарождения (образование активных радикалов), разветвления (увеличение числа радикалов в реакции), продолжения и обрыва цепи (рекомбинация радикалов). Физико-химические параметры пламени, состав, структура и свойств образовавшихся конечных продуктов горения зависят от природы образующихся промежуточных частиц и химической кинетики этих процессов. В статье исследован процесс коаксиального горения этанола с пропаном, бензолом и ацетиленом. В предлагаемой работе концентрационная плотность и состав промежуточных частиц в конкретной локальной зоне пламени контролируется организацией коаксиального пламени при сжигании этанола с определенными углеводородами.

Для создания коаксиального пламени используется горелочное устройство с коаксиальным расположением двух сопел в виде матрешки. Конструкция горелочного устройства позволяет подавать отдельно в каждое сопло разные виды топлива. Конструкция горелки спроектирована так, что можно перемещать сопла относительно друг друга по вертикальной оси, что позволяет регулировать общую площадь совмещенной реакционной зоны в коаксиальном пламени разных топлив. Это позволяет изучать эффект влияния перемешивания промежуточных частиц (радикалы, ионы, осколки молекул и т.д.), образующихся в разных топливах на различных стадиях процесса окисления, на процесс формирования зародышей конечных продуктов горения.

Проведены исследования температурных характеристик в коаксиальных пламенах этанола с углеводородами. Результаты исследований температурных профилей исследованных пламен показывают, что организовав совместное коаксиальное горение разных топлив можно оказывать воздействие на процесс сажеобразования, а также добиваться повышения температуры пламени. Особенно резкое повышение температуры наблюдалась в совместном коаксиальном пламени пропана и этанола в случае, когда этанол подавался в среднюю часть пламени. Максимальное повышение, составило более 200 °С относительно пропан-воздушного пламени.

Известно, что в пламени углеводородного топлива наблюдается практически весь спектр видимого света – от ультрафиолетового до красного. Каждый химический элемент испускает и поглощает характерный только для него спектр световой волны определенной длины и спектральный анализ позволяет изучать химический состав любого вещества переведенного в газообразное состояние. С применением метода спектрального анализа изучен состав промежуточных частиц в совмещенной реакционной зоне коаксиального пламени этанола по отдельности с пропаном, бензолом, и ацетиленом. Определено, что в пламени этанола образуются в больших концентрациях радикалы ОН и важным результатом является установление факта уменьшения радикалов ОН при совместном коаксиальном горении этанола с пропаном, бензолом или ацетиленом. Виду своей активности радикалы ОН попадая в совмещенную зону коаксиального пламени вступает в реакцию с радикалами образующихся в пламени второго углеводорода и объединяются более сложные соединения. Этот факт позволяет управлять процессом образования промежуточных частиц в пламенах организацией коаксиального процесса горения этанола с другими углеводородами.

РАЗРАБОТКА КРЕМНИЕВЫХ АНОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ МИКРОАККУМУЛЯТОРОВ**А. Муканова¹, А. Серикказыева^{1,2}, А. Нурпеисова¹, Ж. Бакенов^{1,2}***¹National Laboratory Astana, Назарбаев Университет, 53 Кабанбай батыр, 010000 Нур-Султан, Казахстан**²Школа инженерии и цифровых наук, Назарбаев Университет, 53 Кабанбай батыр, 010000 Нур-Султан, Казахстан*

Тонкая пленка на основе кремния является многообещающим кандидатом в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой теоретической емкости ~ 3700 мАч/г, низкому потенциалу отн. Li^+/Li . Тонкие пленки из плоского кремния размерами более 200 нм демонстрируют быстрое падение емкости из-за отслоения пленки из токосъемника и дальнейшей потери электрического контакта. Это происходит из-за напряжения в материале во время увеличения его объема, возникающего в процессе сплавления кремния с литием. Придание кремнию трехмерной формы может уменьшить его деградацию. Разработка трехмерных структур кремния в виде цилиндрических, ромбовидных, прямоугольных форм и т.д. на подложке является неэффективным решением, т.к. при длительном циклировании такие образцы испытывают сильное напряжение в местах контакта кремния с подложкой, что приводит к откалыванию/отслаиванию активного материала. Нанесение кремниевой пленки на трехмерные токопроводники решить проблему расширения материала помогут уменьшить напряжение в материале, предоставляя материалу свободное пространство для расширения. Небольшое добавление углерода (С) также может положительно повлиять на электропроводность и механическую стабильность анодов на основе кремния.

Настоящая работа посвящена изучению электрохимических характеристик тонкопленочных анодов на основе чистого кремния и композита кремний-углерод, осажденных методом магнетронного распыления. Трехмерный медный токоприемник был подготовлен травлением в растворе аммиака. Структурные изменения тонкопленочных анодов на основе аморфного кремния в условиях литирования изучались методом рамановской спектроскопии. Влияние легирования на электрохимические характеристики тонкопленочного анода изучалось на кремниевых образцах с легированием п-/р-типа, а также нелегированных образцах. Результаты добавления винилкарбоната в электролит продемонстрировало значительное улучшение работы анода. Все результаты электрохимических тестирований, а также условия синтеза и детали характеристики будут представлены на конференции.

Благодарность

Авторы благодарят исследовательский грант AP05133519 «Разработка трехмерных тонкопленочных анодных материалов на основе кремния для нового поколения литий-ионных микроаккумуляторов» и № SOE2019001 «Разработка трехмерных полностью твердотельных тонкопленочных литий-ионных микроаккумуляторов» от Назарбаев Университета.

MULTIWALL CARBON NANOTUBES ON DIATOMITE

**A. Nurgain^{1,2}, M. Nazhipkyzy^{1,2}, A.A. Zhaparova^{1,2}, A.R. Seitkazinova²,
B.T. Lesbayev^{1,2}, N.G. Prikhodko^{1,3}, R.R. Nemkayeva⁴**

¹*Institute of Combustion Problems, The laboratory "Synthesis of carbon nanomaterials in flame",
Bogenbai Batyr str., 172, 050012, Almaty, the Republic of Kazakhstan*

²*Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of chemistry and chemical technology, Department of
chemical physics and material science, Al-Farabi avenue 71, 050038, Almaty, the Republic of
Kazakhstan*

³*Almaty University of Power Engineering and Telecommunications, st. Baitursunov 126, Almaty,
Kazakhstan*

⁴*Al-Farabi Kazakh National University, National nanotechnology laboratory of open type,
Al-Farabi avenue 71, 050038, Almaty, the Republic of Kazakhstan*

Diatomite is a silicon dioxide mineral containing fossilized skeletal remnants of one-cell water plants called diatom algae. It has a number of significant advantages: high specific surface area, easily regenerate.

Diatomite is cheap material and has many practical applications. There are many diatoms around the world, thus, it can be assumed that in future it will be applied in many areas. One of these areas is obtaining composite material based on diatomite and multiwall carbon nanotubes (MWCNT).

Chemical vapour deposition (CVD) method is usually used for synthesis of carbon nanotubes due to its several advantages. This method allows decomposing carbon-containing substances into catalytic particles of metallic elements (Fe, Ni, Co). Synthesis of MWCNTs by CVD method is a process which produces high purity solid materials. The catalyst exerts a great influence on the structure, characteristics and yield of the carbon material [1, 2].

The authors of [3] have developed a technique for producing a porous carbon material, which is utilized to grow CNTs.

The activities and selectivities of both catalysts were compared in [4]. In 2009 El-Shazly Duraia and his coauthors [5] synthesized single wall carbon nanotubes (SWCNTs) on diatomite by plasma-enhanced chemical vapor deposition, which was characterized by Raman spectroscopy and Scanning Electron Microscope.

In work [6] magnetic MWCNTs were synthesized based on diatomite by CVD method. The obtained composite showed superparamagnetic properties and was employed as a sorbent in water purification.

Raman characteristics provides unique and useful information about various types of carbon nanostructures. Researchers commonly employ this method to identify quality of carbon nanotubes (CNTs), their purity and defectiveness. Raman spectroscopy is a non-destructive technique for the detailed determination of structural characteristics of single-wall carbon nanotubes [7].

Multiwall carbon nanotubes obtained by chemical vapour deposition method. The typical schematic of the CVD apparatus is given in [8]. Propane-butane mixture used as a carbon-containing gas, and diatomite was used as a catalyst carrier. This system consists of oven with a 35 mm and 450 cm quartz reaction tube. The central part of the reactor can be heated to 1000°C. The measurement of temperature was made by a chromel-alumel thermocouple. The growth was carried out by catalytic decomposition of a propane-butane gas mixture on a diatomite substrate with a preliminary prepared catalyst.

The samples containing carbon nanotubes characterized by Raman scattering method using the 473 nm laser and Solver Spectrum instrument (NT-MDT) at the National Nanotechnology Laboratory of Open Type of al-Farabi Kazakh National University. The laser beam was directed on the sample using a 100×0.75 NA Mitutoyo lens provided a laser spot of <2 μm. The scattered light was collected in back-reflection geometry via the same lens. All spectra were normalized and the width and intensity of the peaks were studied using Origin software.

The Raman characteristics of MWCNT showed the four characteristic peaks: D band at about 1360 cm⁻¹, G band at 1580 cm⁻¹, 2D (G') band at 2710 cm⁻¹ and D+G band (also assigned as D+D') at about 2930 cm⁻¹. The D band indicates the presence of defects in the MWCNT sample. They are carbon impurities with sp³ bonding or dangling sp² bonds at the edges. The G band is due to sp² graphitic nature of the sample and its full width at half maximum (FWHM) can indicate the crystallinity of the sample. The 2D band is

associated with the long-range order in a sample mainly along the crystallographic *c*-axis and also provides information on the number of walls. The 2D peak arises from the two-phonon second order scattering process that results in creation of an inelastic phonon [9], no defects are required for its activation. D+G band is combination of phonons with different momenta and thus it requires a defect for its activation [10].

It was concluded that the reaction temperature increase leads to rise of CNTs crystallinity and diameter.

Natural diatomite was employed to synthesize multiwall carbon nanotubes. The samples were analyzed by Raman spectroscopy. The quality of MWCNT was shown to strongly depend on the synthesis conditions. Nanotube crystallinity and diameter increase when temperature rises. Thus, the diatomite with its inherent high specific surface was proved to be a suitable substrate for the synthesis of carbon nanotubes.

Development of new methods for creation of catalytic systems, which allow controlling the structure of carbon particles is an important task leading to the improvement of the existing approaches to the synthesis of CNTs with definite functional properties.

Thus, considering the changes in all the three peaks – D, G and 2D, it can be concluded that increase of the reaction temperature leads to the increase of not only the crystallinity, but also the diameter of the synthesized carbon nanotubes.

Acknowledgements

The work was supported by a grant from the Ministry of Education of the Republic of Kazakhstan: AP AP05133836 "Obtaining nanostructured materials based on diatomite for water purification".

References

1. Lobiak E.V., Shlyakhova E.V., Bulusheva L.G., Plyusni P.E., Shubin Yu.V., Okotrub A.V. Ni–Mo and Co–Mo alloy nanoparticles for catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes // *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – Vol. 621. – P. 351–356.
2. Melezhyk A.V., Rukhov A.V., Tugolukov E.N., Tkachev A.G. Some aspects of carbon nanotubes technology / *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2013, 4 (2), P. 247–259.
3. Nazhipkyzy M., Temirgaliyeva T., Zhaparova A.A., Nurgain A., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A., Prihodko N.G. Synthesis of Porous Carbon Material and Its Use for Growing Carbon Nanotubes // *Materials Science Forum*. – 2017. – Vol. 886. – P. 32–36.
4. Chunhua Li, Kefu Yao, Dianbo Ruan, Dehai Wu. Synthesis of carbon nanotubes with Ni/CNTs catalyst. *Science in China Series E Technological Sciences*, 2003. – 46(3):303–308.
5. El-Shazly M. Duraia, Burkitbaev M., Mohamedbaker H., Mansurov Z., Tokmolden S., Gary W. Beall. Growth of carbon nanotubes on diatomite. *Vacuum*, V.84, Issue 4, 2009, P. 464–468.
6. Hassan Alijani, Mostafa Hossein Beyki, Zahra Shariatnia, Mehrnoosh Bayat, Farzaneh Shemirani. A new approach for one step synthesis of magnetic carbon nanotubes/diatomite earth composite by chemical vapor deposition method: Application for removal of lead ions. *Chemical Engineering Journal* 253 (2014). P. 456–463.
7. Jorio A., Pimenta M.A., Souza A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New J Phys*. 2003;5:139.1–17.
8. Temirgaliyeva T.S., Nazhipkyzy M., Nurgain A., Mansurov Z.A., Bakenov Zh. B. Synthesis of carbon nanotubes on shungite substrate and their use for lithium-sulfur batteries // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2018. – Vol. 91, № 5, P. 1365–1371.
9. Roberta A. DiLeo. *Journal of Applied Physics*. 101, 064307 (2007); doi: 10.1063/1.2712152.
10. Cançado L.G., Jorio A., Martins Ferreira E.H., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., and Ferrari A.C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett*. 2011, 11, 3190–3196. doi:10.1021/nl201432g

РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

А. Нурпейсова¹, А. Муканова¹, Ж. Бакенов^{1,2}¹. National Laboratory Astana, Назарбаев Университет, 53 Кабанбай батыр, 010000 Нур-Султан, Казахстан² Школа инженерии и цифровых наук, Назарбаев Университет, 53 Кабанбай батыр, 010000 Нур-Султан, Казахстан

Аккумуляторы являются наиболее распространенным методом питания портативной бытовой электроники, электромобилей и крупногабаритных стационарных накопителей энергии. По сравнению с традиционными свинцово-кислотными батареями и батареями на основе никеля, литий-ионные батареи (ЛИБ) являются наиболее популярными перезаряжаемыми батареями из-за их относительно высокой плотности энергии, длительного срока службы, легкой конструкции и хорошей совместимости с окружающей средой. Тем не менее, обычная технология ЛИБ достигает предела своих гравиметрических / объемных плотности энергии и возможностей мощности, снижая ее способность питать новые электронные устройства и / или работать в качестве крупногабаритных батарей.

Среди многообещающих кандидатов на анодные материалы кремний (Si) имеет ряд преимуществ, включая высокую теоретическую емкость (3579 мАч г^{-1} для $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ при комнатной температуре), низкий потенциал реакции против катодного материала, совместимость с окружающей средой, низкая токсичность и низкая стоимость. Однако для практического внедрения Si-анодов в ЛИБ необходимо рассмотреть несколько критических вопросов, в том числе высокую мощность, низкотермичное генерирование, адаптацию большого изменения объема и высокую плотность отвода.

Одной из основных проблем, связанных с кремниевыми анодами, является значительное изменение объема (4300%) в процессе литирования / делиитирования, которое приводит к измельчению частиц Si (значительно для частиц размером выше 150 нм), что в результате приводит к быстрой потере емкости электрод, как показано на рисунке 1.

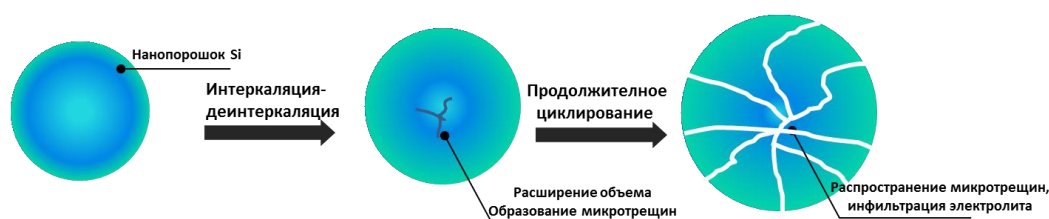


Рисунок 1 – Схема разрушения кремниевых анодов

Проблема растрескивания и измельчения анодов Si может быть уменьшена или устранена путем уменьшения размера частиц до нанометрового диапазона, соответствующей разработки материалов на основе Si, а также модификации поверхности.

В данной работе представлена разработка новой технологии приготовления композитного анодного материала на основе шпинельного LTO и Si с добавлением ПАН, демонстрирующих синергетический положительный эффект на производительность литий-ионных аккумуляторов. Эта система является перспективной для потенциального применения в электрических автомобилях, системах хранения энергии для возобновляемых источников энергии и многих других.

Благодарность

Авторы благодарят исследовательский грант AP05133519 «Разработка трехмерных тонкопленочных анодных материалов на основе кремния для нового поколения литий-ионных микроаккумуляторов» и AP05133706 «Инновационные высокоемкостные аноды для аккумуляторов нового поколения на основе титаната лития».

SYNTHESIS OF COAL BRIQUETTES IN POLYMER MATRIX

**M.I. Tulepov, G.A. Spanova, M.Tureshova, A. Tasimkhanova, M. Shaimakhan,
A. Elamanov, S.Y. Gabdrashova, F.Y. Abdrakova**

*Al-Farabi Kazakh National University, avenue Al-Farabi 71, A15E3B4, Almaty
tulepov.marat@kaznu.kz*

Brown coals of Kazakhstan on the physicomachanical properties of softness and fragility are inclined to turn easily into a trifle at production. Because of this, the percentage of fines in the mined coal in some cases is up to 50%, and it is usually not used as fuel.

A significant amount of coal fines is lost during transportation-carried away by the wind, and also falls out of the density of the vehicle-car bodies and railway cars, in this regard, the question of finding briquettes with high energy performance is very relevant.

We found that the combustion of briquettes with components of organic origin is stepwise and is not characterized by a stationary regime; this is due to the mutual influence of the stages of pyrolysis of polyolefins and combustion of coke residue of substandard coal. Preliminary studies have shown [1-2] that coal fines from the Central regions of Kazakhstan with sizes of 0-5 mm and more without binders are not briquette into strong pieces, the resulting briquettes spontaneously crumble. Only by grinding up to 0.1 mm and pressing pressure up to 25 MPa it was possible to obtain relatively strong briquettes, however, the resulting briquettes did not have water and heat resistance.

The use of non-traditional binders is carried out in order to optimize the composition of briquettes with increased energy characteristics, in particular, at the first stage of the study, we conducted studies of the influence of chlorvinyl on the energy properties of briquettes.

We assembled a laboratory unit for the production of chlorvinyl, consisting of three autoclaves to produce acetylene, a small amount of water was dripped on calcium carbide, after which a rapid reaction of acetylene secretion began, salt was used to slow it down. Next, the outgoing acetylene was passed through a solution of hydrogen chloride and passing through the stages of drying was fed into an autoclave with coal sludge. The final reactions of hydrochlorination, with the preliminary stages of obtaining acetylene gas and passing it through a hydrogen chloride solution in the presence of a catalyst, can be represented through the reaction equation:



The resulting gas was passed through the composition of coal briquettes at a temperature of 150-200 °C. It is known that chlorvinyl polymerizes under heating, turning into polyvinyl chloride. With this characteristic, we can regulate such physical and chemical parameters of the briquette as water resistance and strength and optimize the process of briquetting waste coal with organic binders, which depend on the method of briquetting, the properties of raw materials, binders used, the conditions of hardening of briquettes, as well as the polymerization rates of binders in the form of chlorvinyl and the formation of various cementing substances in the structure of briquettes.

The mixture of all the components of the briquettes is in a solid aggregate state, the finished briquettes are a cohesive system in which the dispersed phase can not move freely in a continuous medium.

In this regard, the hardening of briquettes through polymerization reactions is achieved by the emergence of intermolecular bonds between the solid phase of the coal charge and the binder chlorvinyl, which leads to the formation of a structured polymer matrix. The resulting fine-grained system, unlike free-grained, has new qualities: strength, elasticity and plasticity.

The fine dispersion of substandard coals causes a large specific surface of the phase interface which leads to a significant excess of surface energy on the surface of coal and chlorvinyl vapor.

The process of polymer matrix formation was recorded by Raman spectroscopy studies (figures 1, 2), where the vibrational spectra of the initial coal and after polymerization are presented.

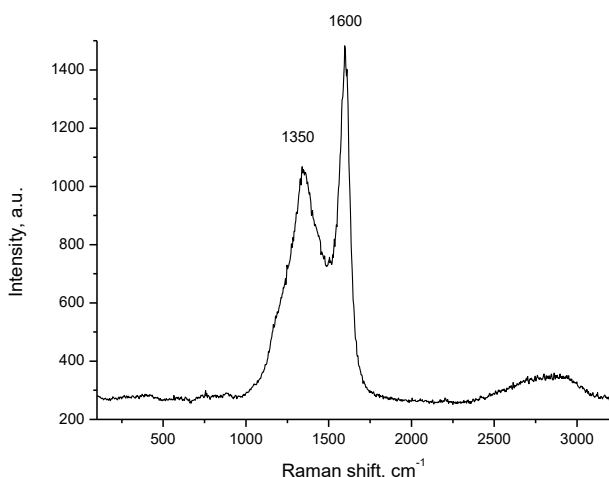


Figure 1-full spectrum of initial coal

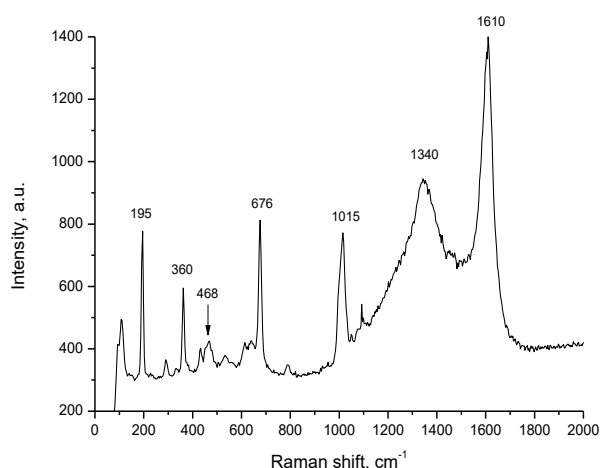


Figure 2-Raman spectrum of coal after Polymerization

From the theory of thermodynamics, it is known that only those processes that lead to a decrease in the free energy of the system spontaneously occur, therefore, systems with a large reserve of free energy are thermodynamically unstable. Therefore, dispersed systems with a large specific surface area have a greater surface energy, which leads to a decrease in free energy.

These phenomena occur at the interface between the phases of the system solid surface and gas, these systems are thermodynamically unstable and spontaneous processes occur in them, leading to the formation of surface phenomena, which are caused by a spontaneous decrease in surface energy.

Particles of binders-gaseous chlorvinyl are characterized by enlargement of particles into a solid polymer phase with a slight increase in temperature due to adhesion and formation of larger aggregates-coagulants of the polymer, which is accompanied by physico-chemical and thermal processes such as adsorption, adhesion, coagulation and formation of new phases. When mixing all the components of briquettes - coal fines and binder (chlorvinyl), the phenomenon of adsorption occurs-spontaneous concentration of chlorvinyl on the surface of coal.

In this case, the formation of briquettes of coal particles is a phase on the surface of which adsorption of binder molecules occurs, i.e. they are adsorbents. In this case, the binder part located in the space between the solid coal particles is adsorption, and adhering to the surface of solid particles, adsorbate, that is, both physical and chemical sorption.

Thus, the interfacial interaction between the surface of coal and gaseous chlorvinyl leads to contact of condensed bodies of different nature, and the adhesion of chlorvinyl to polychlorvinyl in the presence of coal particles provides a connection between the particles of briquettes of a certain strength due to physical or chemical molecular forces.

References

1 Tulepov MI ; Tureshova, GO ; Zhapekova, AO Spanova, GA ; Abdrakova, FY ; Mansurov, ZA Preparation of Coal Briquettes and Determination of Their Physical and Chemical Properties ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY Volume 35 Iss. 1, 2019 180-185 pp.

2 Tulepov, M., Baiseitov, D., Dalelhanuly, O., Ualiev, Z., Gabdrashova, S., Kudyarova, Z.. Research of iron containing concentrates of Balkhash deposit (Kazakhstan) for processing of low-grade coal. Journal of Chemical Technology and Metallurgy SJR: 0.331 (IF: 0.63). Volume 54 Iss. 3, 2019, 531-538 pp.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МЕТАЛЛ–ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕН-(ПРОПИЛЕН)-ГЛИКОЛМАЛЕИНАТОВ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Т.О. Хамитова¹, А.С. Давренбекова²

¹ *Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова*

² *Талдинская общеобразовательная школа*
khamitova.t@inbox.ru

Повышенный интерес исследователей к наночастицам металлов, стабилизированных полимерами, обусловлен возможностью контролирования кинетикой роста, распределением, размерами, стабильностью наночастиц, что в конечном итоге определяет их каталитические, магнитные, электрические, оптические, медико-биологические и др. свойства. Уменьшение размеров частиц катализатора до нанометрических позволяет увеличить поверхность контакта полимера с реакционной средой и тем самым в разы повысить эффективность катализа, а гелевая матрица предохраняет частицы от коагуляции и окисления. Из этого следует, что синтез новых нанокатализаторов типа «металл/полимерная матрица», в сочетании с синтезом каталитически активных металлов, внесенных на полимерные носители, открывает широкий спектр их применения в катализе, нефтяной промышленности, органическом синтезе и в др. отраслях. Поэтому на сегодняшний день поиск новых нанокатализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью, является актуальной задачей [1, 2].

Иммобилизацию частиц металлов в подложки сополимеров полиэтиленгликоля-малеината с акриловой кислотой (п-ЭГМ:АК), состава 14,8:85,2 мас.% и полипропиленгликоля-малеината с акриловой кислотой (п-ПГМ:АК), состава 15,1:84,9 мас.% осуществляли методом восстановления Ni^{+2} , Ag^{+1} до Ni^0 , Ag^0 гипофосфитом натрия в растворе их нитратов, в присутствии катализатора - аммиачного раствора хлорида серебра.

Исследование структуры, морфологии, элементного состава синтезированных комплексов установлены методом микроскопии на РЭМ MIRA 3TESCAN «Oxford Instruments». Термическую стабильность композитов исследовали термогравиметрически на синхронном ТГА/ДТА/ДСК анализаторе LabSYSEvo в интервале температур 30–1000 °С.

Согласно данным ТГ композита п-ЭГМ/АК- Ag^0 , первый эндотермический пик при 30-100°С соответствует отщеплению связанной воды, а второй деструкции сополимера п-ЭГМ/АК при 200-900°С. При температуре ~400°С наблюдается интенсивный экзотермический эффект, обусловленный разложением соединения с отрывом карбоксильных групп. На данный факт указывает уменьшение полос при 1639 см^{-1} в 2 раза. Участок кривой ТГ при ~855-900°С сопровождается стабилизацией массы. Общая потеря массы до 900°С составляет 99,09%. Визуально данный переход сопровождается почернением соединений, что вероятно, связано с остатком наночастиц $\text{Ag} \sim 1\%$.

I-ю группу составляют металл-полимерные комплексы на основе сшитого сополимера п-ЭГМ:АК с никелем и серебром: п-ЭГМ:АК/Ag (МПК-1), п-ЭГМ:АК/Ni (МПК-2), п-ЭГМ:АК/Ag-Ni (БПК-1), II-группа металл-полимерных комплексов это - п-ПГМ:АК/Ag (МПК-3), п-ПГМ:АК/Ni (МПК-4), п-ПГМ:АК/Ag-Ni (БПК-2).

Согласно данным РЭМ, размер наночастиц металлов зависел от размера пор исходных полимерных матриц - п-ЭГМ:АК, п-ПГМ:АК. Для МПК 1,2 полученных на основе п-ЭГМ:АК состава 14,8:85,2 мас.%, размер частиц составил 80 ± 10 нм, что соответствует более плотной структуре носителя. Для МПК на основе п-ПГМ:АК состава 15,1:84,9 мас.%, размер частиц равен 85 ± 5 нм, что согласуется с размерами пор, оцененных с помощью ТЭМ (см.табл.1). На рис.3 приведены микроснимки II-ой группы МПК - п-ПГМ:АК/Ag (МПК-3) – 1 а, п-ПГМ:АК/Ni – 1 б, п-ПГМ:АК/Ag-Ni – 1 в.

Результаты анализов ЭДС на СЭМ показывают относительно равномерное распределение Ni^0 , Ag^0 вдоль поперечного сечения полимера. Среднее количество частиц металлов на 25 мкм составляет $\sim 1800 \pm 100$ ед.частиц Ag и $\sim 1200 \pm 100$ ед. для Ni.

Процентное содержание металлов Ag:Ni в композитах п-ЭГМ(ПГМ):АК/Ag⁰-Ni⁰ составляет ~0,9 масс.%, соотношение Ag:Ni 60:40% в сополимере п-ЭГМ:АК, и 58:42 % в сополимере п-ПГМ:АК.

Таким образом, полученные моно- и биметаллические полимерные комплексы имеют характеристики, сопоставимые с описаниями в литературе.

Дальнейшие исследования будут направлены на применение синтезированных комплексов в медицине и на изучение влияния плотности тока, температуры на скорость электрокаталитического гидрирования непредельных соединений нефти.

Работа выполнена в научно-исследовательском институте химических проблем КарГУ имени академика Е.А.Букетова (г. Караганда, Казахстан) и на базе аналитической и неорганической кафедры Карлов Университета (Чешская Республика).

Литература

1. F.S.Bates, G.H.Fredrickson. Phys. Today, 52, 32 (1999).
2. Буркеев М.Ж., Хамитова Т.О. и др. Синтез и исследование металл–полимерных комплексов на основе сополимеров полиэтилен-(пропилен)-гликоломалеинатов с акриловой кислотой и их каталитические свойства // Журнал Прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 1. – С. 5-12.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА S-AgCl МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ СЕРЫ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ИЗ РАСТВОРА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Н.В. Хан¹, М.С. Мадикасимова¹, М.М. Буркитбаев¹, Ф.Х. Уракаев²

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, 05004, г. Алматы, Казахстан,
пр. аль-Фараби, 71

²Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, Россия,
пр. Коптюга, 3
natasha.khan.v@gmail.com

Наночастицы галогенидов серебра (AgX, X = Cl, Br, I) относятся к классу полупроводниковых материалов, которые широко применяют в фотографической технике, начиная с 19 века [1]. Функциональными свойствами AgX являются также их фотокаталитическая и противомикробная активность [2, 3]. В свою очередь сера (S), ее модификации и наночастицы серы (наносера) обладают полупроводниковыми, противогрибковыми и гидрофобными свойствами, что дает возможность использовать этот элемент в электронике, биомедицине и сельском хозяйстве [4–6].

Как видно, получение нанокompозитов на основе S и AgCl имеет практический интерес, так как такие структуры могут обладать рядом универсальных и востребованных свойств. Поэтому цель данной работы состояла в получении нового нанокompозита S–AgCl. Исходя из этого, были поставлены следующие задачи: разработка и подбор оптимальных режимов сольвотермического синтеза; изучение физико-химических характеристик полученных нанокompозитов.

Нанокompозиты, как и исходные растворы, были приготовлены в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в температурном диапазоне от 25 до 120°C. Синтез проводили при помощи установки, состоящей из трехгорлой колбы, силиконовой масляной бани и обратного холодильника. Стехиометрические расчеты проводили исходя из следующей реакции:



В трехгорлую колбу наливали 100 мл ДМСО и при постепенном нагреве с перемешиванием вносили туда 2 г элементной серы. Как только температура раствора достигла 120°C, сера полностью растворилась в ДМСО. Далее, в раствор S в ДМСО приливали половину раствора хлорида аммония (NH₄Cl), чтобы избежать образования сульфида серебра. По истечению некоторого времени, раствор перестали нагревать и, при достижении комнатной температуры, в колбу поочередно капельным методом добавляли растворы AgNO₃ и оставшуюся часть NH₄Cl. Далее реакционную смесь оставляли на 12 часов до полноты образования и стабилизации продуктов синтеза в растворе. Полученную суспензию центрифугировали (10 мин, 4000 об/мин), а образовавшийся осадок промывали 2 раза ультрачистой водой и затем сушили при 50°C в течение 12–16 часов.

В данном способе наносера образуется во время остывания ее раствора в ДМСО, а при комнатной температуре в процессе синтеза AgCl выпадает из раствора в виде композита S–AgCl. Образцы S–AgCl были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Посредством РФА был исследован фазовый состав продуктов синтеза. Согласно анализу рентгенограмм (рис. 1), образец представлен характерными пиками S (в форме S₈) и AgCl. В свою очередь, ЭДС анализ подтвердил наличие S (44.48 Ат%), Ag (29.06 Ат%) и Cl (26.46 Ат%) (рис. 2).

Изучение морфологии частиц и их размеров проводили путем анализа СЭМ снимков (рис. 3). Измерениями СЭМ установлено, что образец представлен частицами сферической и овальной формы (рис. 3 а), также можно заметить присутствие крупных включений неправильной формы (рис. 3 б). Размер синтезированных частиц варьируется от 160 нм до 10 мкм.

В заключение отметим, что проведенная работа позволила разработать оптимальный режим получения нанокompозита состава S–AgCl. Рутинными методами физико-химического анализа был установлен фазовый и элементный состав образцов S–AgCl, а также определены размеры и

морфологические особенности составляющих композит частиц. В настоящее время проводится изучение функциональных свойств этого нового материала.

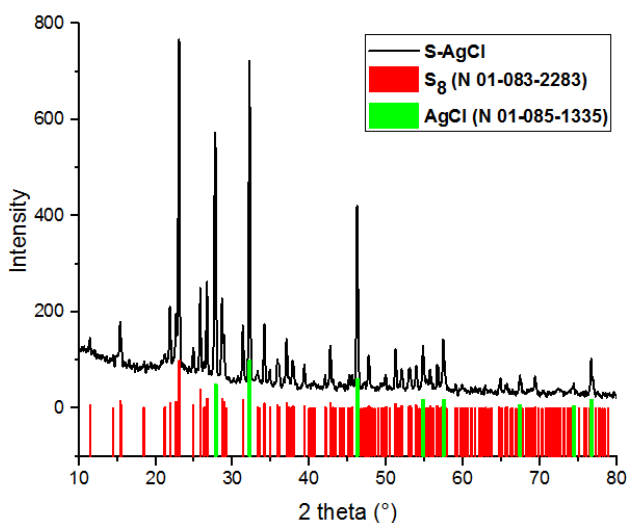


Рисунок 1 - Рентгенограмма S–AgCl

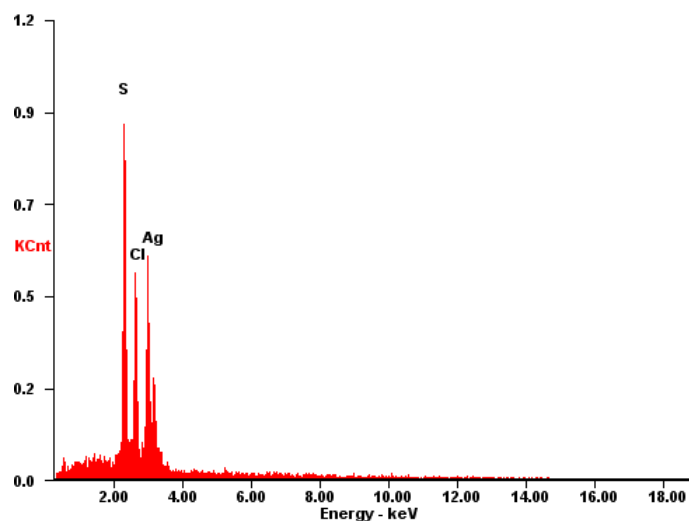
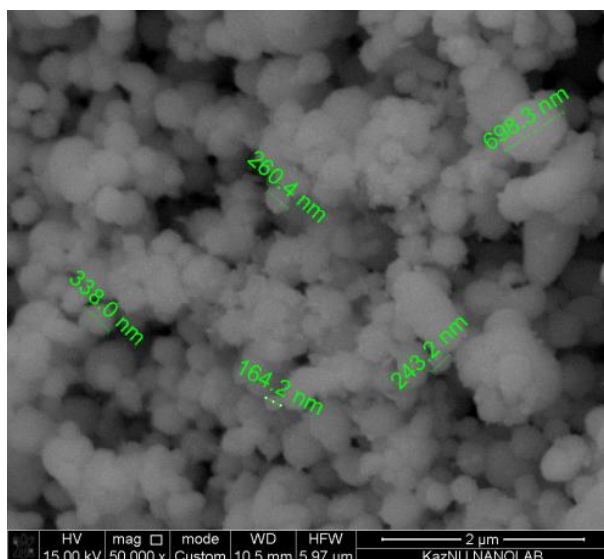
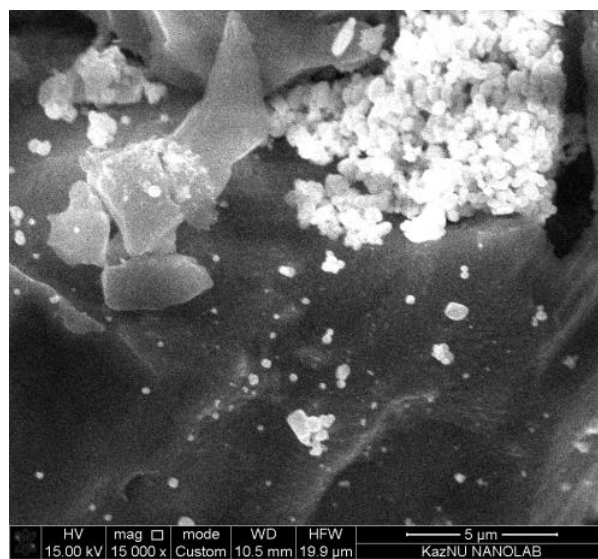


Рисунок 2 - ЭДС анализ S–AgCl



а)



б)

Рисунок 3 - СЭМ анализ S–AgCl

Работа поддержана грантами Республики Казахстан № AP05133115 и № BR05234566.

Литература

1. Marucci G., Monno A., van der Werf I. D. Non invasive micro-Raman spectroscopy for investigation of historical silver salt gelatin photographs // *Microchemical Journal*. – 2014. – Т. 117. – С. 220-224.
2. Kalnina D., Gross A K., Onufrijevs P. *et al.* The antimicrobial action of silver halides in calcium phosphate // *Key Engineering Materials*. – Trans Tech Publications, 2015. – Т. 631. – С. 384-389.
3. Su M., Liu H., Ma J. Synthesis of cube-like Ag@AgCl photocatalyst with enhanced photocatalytic activity // *Journal of Materials Sci.: Materials in Electronics*. – 2016. – Т. 27. – №. 10. – С. 10707-10711.
4. Teng Y., Zhou Q., Gao P. Applications and challenges of elemental sulfur, nanosulfur, polymeric sulfur, sulfur composites, and plasmonic nanostructures // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2019. – С. 1-45.
5. Griffith C. M., Woodrow J. E., Seiber J. N. Environmental behavior and analysis of agricultural sulfur // *Pest Management Science*. – 2015. – Т. 71. – №. 11. – С. 1486-1496.
6. Xiao P., Sun L., Liao D. *et al.* Unexpected effect of electrode architecture on high-performance lithium–sulfur batteries // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Т. 10. – №. 39. – С. 33269-33275.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИАНИЛИНА и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Г.М. Хусурова¹, М.Б. Дергачева¹, К.А. Уразов¹, А.Р. Тамеев², О.Л. Грибкова², К.А. Мить³¹ Институт топлива, катализа и электрохимии, Алматы, Казахстан² Институт физической химии и электрохимии, Москва, Россия³ Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

e-mail: gulinur_k@bk.ru

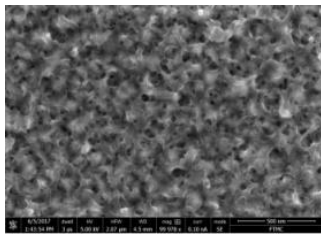
Полианилин (PANI) является одним из представителей класса электропроводящих полимеров и обладает полупроводниковыми свойствами. Благодаря своим физическим и химическим свойствам PANI является привлекательным материалом для применения в фотовольтаических устройствах [1].

В данной работе (1) исследована морфология поверхности пленок PANI, полученных электрохимической полимеризацией анилина, которые приготовлены для использования в качестве буферного слоя в тонкопленочных гибридных солнечных элементах; (2) разработаны условия электроосаждения фотоактивного слоя $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) на пленку PANI.

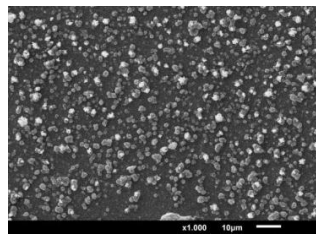
Пленки PANI получали методом анодной окислительной полимеризацией анилина в гальваностатическом режиме (0,05 мА/см²). Осаждение проводили на FTO/стекло подложки из раствора содержащий 0,05М анилина, 0,5М HCl и 0,001М поли(2-акриломидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты). В качестве противоиэлектрода использовали платиновую фольгу, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения.

Электроосаждение тонких пленок CZTSe на FTO/стекло и PANI/FTO/стекло, при этом осаждение проводили из водного электролита 0,1М винной кислоты, который содержал 0,002М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,01М $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,01М $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,005М NaHSeO_3 (pH=1,5). Использовали метод электроосаждения при постоянном потенциале, при комнатной температуре. Потенциал поддерживали с помощью потенциостата-гальваностата GillAC (ACM Instruments). Использовали трехэлектродную стеклянную ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами. Рабочим электродом служили пластины FTO/стекло, покрытые полианилином толщиной 60 нм. Рабочая площадь поверхности 1,5 см². Вспомогательным электродом служила платиновая сетка, а электродом сравнения н.х.с.э. Электролиз проводили при постоянном -0,6В потенциале в течение 30 мин. с перемешиванием электролита магнитной мешалкой. Полученные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе, затем отжигали при температуре 450°C в атмосфере аргона в течение 30 мин.

Микрофотографии поверхности пленок получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6610 LV (JOEL Ltd.) и атомного силового микроскопа JSPM 5200 (JOEL Ltd.). На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поверхности полученных материалов. Показано, что пленка PANI имеет равномерное покрытие без образования отдельных конгломератов, дендридов или глобул (рис.1а). Осаждение CZTSe на полимерный слой приводит к образованию менее плотно расположенных кристаллитов с четкой огранкой, также состоящих из мелких частиц, диаметром 50 нм и меньше (рис.1б).



а)



б)

Рисунок 1 - СЭМ изображения PANI/FTO/стекло (а) и CZTSe/PANI/FTO/стекло (б)

На рисунке 2 представлены изображения поверхности, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Анализ АСМ изображений, в режиме торо-подтвердил, что пленки имеют зернистую структуру. Пленка CZTSe, осажденная на PANI/FTO/стекло также имеет зернистую структуру. Установлено, что присутствуют неровности в виде бугорков и максимальная высота этих бугорков на поверхности пленки CZTSe составляет 191 нм. Пленка формируется из более однородных частиц, диаметр которых составляет 25-50 нм.

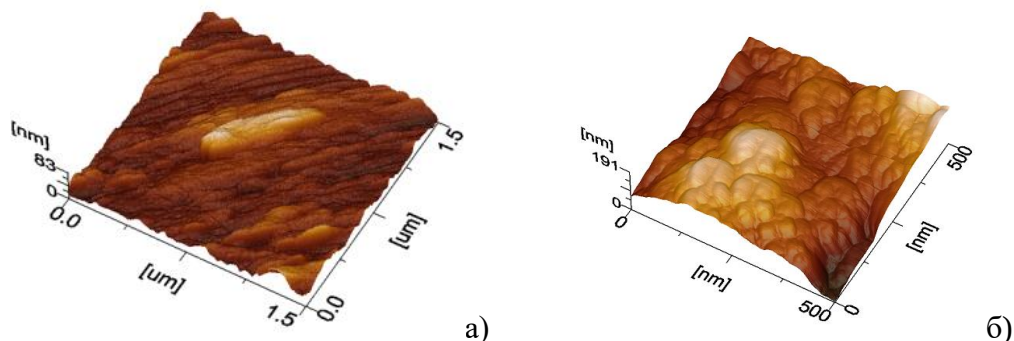


Рисунок 2 - АСМ изображения PANI/FTO/стекло (а) и CZTSe/PANI/FTO/стекло (б)

Предлагается использовать электроосажденные тонкие слои PANI в качестве буферного слоя в гибридных солнечных элементах с многокомпонентными халькогенидами.

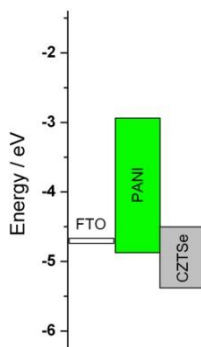


Рисунок 3 - Энергетическая диаграмма структуры CZTSe/PANI/FTO/стекло

Энергетическая диаграмма (рис.3) демонстрирует расположение энергетических зон в полученной композиции. В фотоячейке со слоем PANI полимерный слой блокирует переход электронов из проводящей зоны CZTSe в FTO/стекло и служит средством для улучшения сбора дырок на катоде FTO, поскольку работа выхода PANI [2] хорошо согласуется с краем валентной зоны CZTSe [3] и работой выхода FTO.

Литература

- 1 Zhao W., Ye L., Zhang S., Fan B., Sun M., Hou J. Ultrathin Polyaniline-based Buffer Layer for Highly Efficient Polymer Solar Cells with Wide Applicability // Sci. Rep. 2014. V. 4, Article number: 6570.
2. Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Cabanova V.A., Krivenko T.V., Nekrasova N.V., Yakovlev S.A., Terukov E.I., Tameev A.R. Water-processable nanocomposite based on polyaniline and 2D molybdenum disulfide for NIR-transparent ambipolar transport layers // Chemical Papers. 2018. V.72. 1741–1752.
3. Repins I, Vora N, Beall C, Wei S-H, Yan Y, Romero M, Teeter G, Du H, To B, Young M, Noufi R Kesterites and chalcopyrites: A comparison of close cousins. Proceedings of the Materials Research Society Spring Meeting. 2011. NREL/CP-5200-51286.

Исследование получило финансовую поддержку Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект AP05130392 «Повышение энергоэффективности фотоэлектрохимических солнечных элементов с использованием новых полупроводниковых материалов»).

СОДЕРЖАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЖАЙЫК - КАСПИЙСКОГО БАССЕЙНА

Р.Ш. Абдинов, Г. Б. Тулемисова, А.К. Оралова

Атырауский государственный университет имени Х. Досмухамедова,

Атырау, Казахстан

tulemisova62@mail.ru

Донные отложения представляют особый экологический интерес среди всех параметров морской среды вследствие важной роли в процессах биологической трансформации [1].

Важным является также анализ значимости факторов, оказывающих возможное влияние на интенсивность накопления токсикантов в наименее динамичной, наиболее консервативной и значимой компоненте гидробиоценоза – донных отложениях [2]. Исследования содержания нефтепродуктов в донных отложениях водоемов Жайык-Каспийского бассейна имеет большое значение, так как эти вещества, находясь на поверхности и в толще водоема не разлагаются и основная часть не улетучивается из-за тяжелых фракций углеводородов.

В 2017 г. нами изучался следующий состав токсикантов: 7 наиболее приоритетных для этого бассейна металлов и суммарное содержание нефтепродуктов только в воде и донных отложениях. Пробы воды отбирались батометром марки «ПЭ-1220». Отбор пробы донных отложений производился с дночерпателем бентосным.

Определение нефтепродуктов в воде и донных отложениях выполнено методом измерения флуоресценции на приборе «Флюорат 02-2М» согласно методике ПНД Ф 14.1:2:4.35-95 и ПНД Ф 16.1:2:21-98 (ПНД Ф, 98) [3].

Анализ ранних данных по содержанию нефтепродуктов в реке Урал (Отчет НИР, 2015) [4], показал наличие большого количества этих токсикантов в донных отложениях водоема. Однако осенние исследования 2015 года, характеризуют их меньшим уровнем загрязнения (Таблица 1).

В 2016 году пробы донных отложений были отобраны по береговой части, содержание нефтепродуктов по станциям колеблется в пределах от 8,50-64,25 мг/кг. Возможно в разных точках различный уровень загрязнения, но в среднем в пределах ПДК, и необходимо отметить о низком уровне концентрации нефтепродуктов в воде исследованных водоемов.

Осенние пробы показывают, что в некоторых точках например, станция «Институт» снижение, а на станций «Начало канала» повышение концентрации нефтепродуктов (Таблица 1).

Таблица 1 – Данные по содержанию нефтепродуктов в донных отложениях водоемов Жайык - Каспийского бассейна

Точка отбора пробы	Содержания нефтепродуктов, мг/кг	
	2017 год	
р.Илек, г.Актюбинск, начало	18,47	18,82
р.Илек, г.Актюбинск, конец	15,70	24,75
Р.Чаган, г.Уральск, начало	21,37	117,0
Р.Чаган, г.Уральск, конец	-	162,8
Р.Урал, г.Уральск, начало	59,75	35,00
Р.Урал, г.Уральск, конец	12,02	8,53
Р.Урал, г. Атырау, Университет	22,57	34,25
Р. Кигач, средний	35,42	-
Кв 12	23,55(осень, 2016)	27,87
Кв 25	21,67 (осень, 2016)	22,68
Кв 75	20,7 (лето, 2015)	22,45
Кв 78	16,07(лето, 2015)	15,65
Кв 105	21,9 (лето, 2015)	67,75
р.Илек, г.Актюбинск, начало	18,47	18,82

В донных отложениях р. Кигач также снижение содержания углеводородов от весны к осени. В донных отложениях квадратов Северо-восточного Каспия от весны до осени идет повышение нефтепродуктов (Таблица 1). В квадратах предустьевого пространство реки Кигач содержание колеблется в пределах 9,72 мг/кг – 14,7мг/кг.

Содержания нефтепродуктов в донных отложения рек Жайык-Каспийского бассейна весной и осенью не равномерно. Если в реке Илек их количество особых изменений не претерпели, то в реке Чаган к осени содержание резко выросло (Таблица 2).

Таблица 2 – Динамика содержания нефтепродуктов в донных отложениях водоемов Жайык-Каспийского бассейна

Точка отбора пробы	Содержания нефтепродуктов, мг/кг					
	Весна			Осень		
	2015	2016	2017	2015	2016	2017
Бугорки	235	12,05	14,87	-	14,1	35,5
Институт	269	64,25	12,37	146,7	13,9	33,0
Балыкшы	168	8,50	12,18	27,5	15,73	32,3
Нижняя Дамба	354	17,83	8,82	96,5	16,55	40,2
7 пост/Еркинкала	325	21,14	15,79 /	35,7	17,23	37,5
Начало канала	271	12,65	11,65	28,25	50,30	30,4
Камышинка 1	238	79,00	8,8	-	12,6	-
Камышинка 2/ Песок	-	33,25	/ 89	-	12,5	-
Кв 12	17,5	18,28	-	15,7	23,55	31,87
Кв 25	2015	2016	2017	2015	2016	2017

В реке Урал в пределах г.Уральска содержания нефтепродуктов в донных отложениях идет на убыль по сравнению с весной этого периода. Его содержания в реке Урал в пределах г.Атырау составляет- 34,25 мг/кг, что на много ниже пределов ПДК(1000 мг/кг).

В исследуемых квадратах предустьевого пространства реки Урал (кв 12, 25) концентрация нефтепродуктов в донных отложениях примерно одного уровня от весны к осени, особых изменений не наблюдается. Однако, в квадратах 75 и 105 Северо-восточного Каспия наблюдается увеличение их содержания по сравнению предыдущими годами (Таблица 2). Предстоит продолжить исследования в этом направлении с целью изучение природы и состава нефтепродуктов более современными физико-химическими методами и приборами.

Литература

- 1 Kostianoy A., Kosarev A. The Caspian Sea Environment. Vol.5: Water Pollution, 2005. -271p.
- 2 Огарь Н.П. и др., Мониторинг окружающей природной среды Северо-Восточной части Каспийского моря при освоении нефтяных месторождений. –Алматы., 2014. –С.70-73.
- 3 ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02». Взамен ПНД Ф 14.1:2:4.35-95; Введен 2007 до 2018 г. – М.: «Люмекс», 2007. – 24 с.
- 4 0115РК02484 «Исследование современного токсикологического состояния водоемов Урало-Каспийского бассейна»: Отчет о НИР (промежуточный) / АГУ им. Х. Досмухамедова: Тулемисова Г.; – Атырау, 2015. – 61 с. – №0215. – Инв. № 0215РК02782.

МҰНАЙБИТУМДЫ ЖЫНЫСТЫ ТЕРМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН ЗЕРТТЕУ

М.Н. Әбдікәрімов¹, Р.Х. Тұрғұмбаева², Қ.М. Сахиева²¹Алматы энергетика және байланыс университеті,
050013, Алматы қаласы, Байтұрсынұнов көшесі, 126, Қазақстан Республикасы²Қазақ Ұлттық Педагогикалық университеті,
050010, Алматы қаласы, Достық даңғылы, 13, Қазақстан Республикасы

Мұнайлы-Мола кен орнының мұнайбитумды қазбасын термиялық айдау 430-450⁰С температурада жүргізілді. Мұнайбитумды қазба (МБҚ) ауа қатыстырылмай 430-450⁰С температурада қыздырылады, бұл мұнайбитумды фракциялардың айдалуына, сонымен қатар нәтижесінде газ тәрізді, сұйық және қатты өнімдердің түзілуіне алып келетін күрделі химиялық реакциялардың жүруіне себеп болады. Бұл кезде ұшқыш өнімдер толығымен дерлік ұшып кетеді. Құрғақ айдау процесін жүзеге асыру үшін темір реторта қолданылды. Эксперимент жүргізер алдында құралған қондырғының герметикалығы тексерілді.

Термиялық айдаудың газ тәрізді өнімдеріне сапалық анализ жүргізіліп (калий перманганаты мен бром суымен реакциялары), құрамында қанықпаған көмірсутектер бар екені анықталды.

Қазбадан айдау нәтижесінде бөлінген газ тәрізді өнімдердің құрамында сутек газы бар екені де дәлелденді (газ қоспасын жаққанда пайда болатын өзіне тән дыбыс бойынша). №5 МБҚ үшін сутекті анықтау жеңіл, бұл осы жыныстарды құрғақ айдау өнімдерінде жеңіл фракциялардың көбірек екеніне жанама дәлел бола алады.

№5 МБҚ-дан бөліп алынған газ тәрізді заттар көкшіл-күлгін жалын шығарып жанады.

Газ тәрізді өнімнің тығыздығы мына формула бойынша анықталды $\rho = m/v$.

№5 МБҚ үшін: $\rho = 4,46 \cdot 10^{-3} / 50,34 \cdot 10^{-3} = 0,083 \text{ кг/м}^3$.

Мұнайбитумды қазбаларды термиялық құрғақ айдау химиялық тұрғыдан алғанда күрделі үрдіс болып табылады, өйткені МБҚ көптеген көмірсутектерден құралған қоспа және айдау кезінде бір ізді әрі параллель түрде жүзеге асатын бірнеше типті реакциялардың нәтижесінде түрлі бағыттағы өзгерістерге ұшырайды. Мысалы көміртек атомдары арасындағы байланыстар үзіле отырып молекулалардың ыдырауы және молекулалық массасы төмен молекулалардың түзілуі. Молекулалық массасы жоғары заттардың конденсация және полимеризация нәтижесінде түзілуі; дегидрлену, гидрлену т.с.с реакциялар.

Құрғақ айдау кезінде көмірсутектердің өзгерістерге түсу мүмкіндігін бағалауда олардың термодинамикалық тұрақтылығы маңызды роль атқарады.

Мына тендеуде: $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ тепе-теңдік константасымен - байланысқан изобара-изотермиялық- потенциал- процесс жүзеге асуының термодинамикалық мүмкіндігінің өлшемі болып табылады, өйткені жүйе анағұрлым төмен изобара-изотермиялық потенциал күйіне ұмтылады. Молекула құрамында көміртек атомдарының саны бір көмірсутектердің әр түрлі кластары үшін төменгі температурада термодинамикалық тұрақтылығы мына қатарда төмендейді:

Парафин > нафтендер > олефиндер > ароматты көмірсутектер.

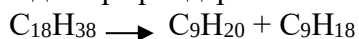
Бірақ изобара-изотермиялық- потенциалдық температураға байланыстылығы әр түрлі болуына байланысты температура жоғарлаған сайын бұл қатардың реті керісінше ауысады:

Ароматты көмірсутек > олефиндер > нафтендер > парафиндер

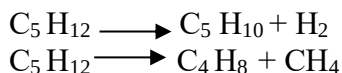
Сонымен мұнайбитумды қазбаға термиялық әсер еткенде көмірсутектердің топтық құрамы өзгеретінін күтуге болады.

МБҚ құрамына кіретін көмірсутектерден қыздыруға анағұрлым тұрақсыз парафиндер, анағұрлым тұрақты нафтендер мен ароматты көмірсутектер.

Парафиндер 450-550⁰С қыздырғанда молекулалары тізбектің ортасына жақын жерде үңіледі, нәтижесінде парафиндер мен этилен көмірсутектердің молекулалары түзіледі. Мысалы:



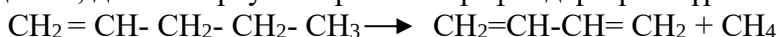
Төмен молекулалы парафиндер үшін дегидрлену және көміртек тізбегінің соңындағы байланыстар үзіле отырып ыдырау байқалады:



Молекуладағы көміртек атомдарының саны өскен сайын көмірсутектердің қыздыруға тұрақтылығы қатты төмендейді.

Нафтендердің айналымы мына бағытта жүреді: бүйір тізбектердің үзілуі, полиметиленді сақиналардың олефиндер, диен көмірсутектерін түзе отырып ыдырауы; алты көміртек атомы бар нафтендердің ароматты көмірсутектерге айнала отырып дегидрленуі.

Ароматты көмірсутектерде қанықпаған көмірсутектер қатысындағы конденсация реакциялары басымырақ, нәтижесінде бензол сақинасы көп көмірсутектер түзілуіне және сутектің мөлшері азаяды, демек кокстың түзілуіне әкеледі. Сонымен қатар бензол гомологтарында, және көпядорлы ароматты көмірсутектерде бүйір тізбектер үзіледі. Қыздыру кезінде түзілген олефиндер реакцияға қабілетті және түрлі өзгерістерге ұшырайды, солардың ішінде маңыздысы полимерлену реакциясы, диенкөмірсутектері мен парафиндер түзе жүретін ыдырау реакциялары:



Немесе екі олефин молекуласының түзілуі:



Диен көмірсутектерімен конденсациялану, нәтижесінде ароматты көмірсутектердің түзілуі:



Сонымен, мұнайды термиялық өңдеу кезінде молекулалық массасы және қайнау температуралары анағұрлым төмен заттар түзіледі. Сондай-ақ сұйық- фракциямен қатар бір жағынан газ тәрізді өнімдер, екінші жағынан конденсация реакциясының нәтижесінде бастапқы көмірсутектерге қарағанда молекулалық массасы жоғары, кокс құрамына кіретін заттар түзіледі.

Жоғарыда айтылғандарды және мұнайбитумды қазбаларды құрғақ айдау нәтижесін ескере отырып, бұл үрдіс кезінде радикалды-тізбектелу механизмі бойынша сұйық және газ тәрізді өнімдер түзілетін аналогиялық реакциялар жүзеге асатынын түсінуге болады. Мұнайбитумды жыныстың құрамындағы көмірсутектер жөнінде түзілген сұйық және газ тәрізді өнімдердің мөлшері қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

Мұнайбитумды қазба құрамында қатты қалдықтың мөлшері көп екені байқалған: 85,5%, №5 жыныс үшін мәлімет Сокслет аппаратында алынған мәліметтермен (84,9%) және әдеби мәліметтермен . көрсетілген. Зерттелген МБҚ сыртқы түрі олардың битуммен қаныққан сазды алевроиттер мен аз цементтелген құмдақ жолақтары бар құмнан тұратынын көрсетеді.

Сондай-ақ, құрғақ айдаудан кейін қалған қалдық құрамында минералдық бөліктен басқа осы температурада айдалмайтын кокс болатынын айтқан жөн.

Сонымен, Мұнайлы-Мола кен орнына Мұнайбитумды қазбаларын құрғақ термиялық айдау кезінде алынған мәліметтер МБҚ-ны құрайтын минералдық бөлікпен органикалық бөлігінің сандық қатынасын анықтауға мүмкіндік береді.

Қорытынды

1. Жоғарыда айтылғандарды және мұнайбитумды қазбаларды құрғақ айдау нәтижесін ескере отырып, бұл үрдіс кезінде радикалды-тізбектелу механизмі іске асатыны анықталды.
2. Мұнайбитумды жыныстың құрамындағы көмірсутектер жөніндегі мәлімет түзілген сұйық және газ тәрізді өнімдердің болуы айғақ.

ЭФФЕКТИВНАЯ ТРАНСПОРТИРОВКА НЕФТИ В УСЛОВИЯХ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ. ДЕПРЕССОРНАЯ ПРИСАДКА «РАНДЕП-5102»

Т.М. Бекбасов

ТОО «РауанНалко», 060007, г.Атырау, Промышленная зона Северная 14

Транспортировка нефти в условия низкой температуры, на участках, не оборудованных нагревательными установками, может быть осложнена проблемами текучести и выпадения отложений парафинов, смол и асфальтенов. Именно с такими осложнениями транспортировки сталкиваются при транспортировке товарной нефти по магистральному трубопроводу «Кумколь-Каракоин-Шымкент».

Данный магистральный маршрут не оборудован подогревательными агрегатами, а транспортируемая нефтесмесь обладает средней температурой текучести близкой к $+9...+15^{\circ}\text{C}$. В зимнее время температура грунта и транспортируемой нефтесмеси может опускаться до $+2^{\circ}\text{C}$ и $+3^{\circ}\text{C}$ соответственно. Для решения данной проблемы АО «Казтрансойл» обязало недропользователей, которые сдают нефть в магистральный трубопровод «Кумколь-Каракоин-Шымкент» использовать депрессорную присадку в период Сентябрь – Апрель ежегодно.

Депрессорная присадка была призвана бороться с всеми вышеперечисленными осложнениями транспортировки. Однако, у применяемой до 2015 года депрессорной присадки имелся ряд недостатков. Присадка поставлялась в виде вязкой массы, которую необходимо было растворить в дизельном топливе перед вводом. Осложнялся данный процесс также необходимостью разогревать депрессорную присадку до 60°C перед смешением и только после этого растворять ее в дизельном топливе.

Работы по разработке отечественной депрессорной присадки начались в 2010 году. Был произведен отбор проб со всех месторождений, которые после формируют нефтесмесь для транспортировки по маршруту Кумколь-Каракоин-Шымкент. Далее каждый образец был обработан в аккредитованной лаборатории ТОО «РауанНалко».

В лаборатории был подобран состав, который превосходил применяемый аналог по ряду характеристик. Данный состав получил название «Рандеп-5102». Ниже приводится сравнительная таблица с реологическими характеристиками общей нефтесмеси обработанной присадками и холостого образца.

Таблица - Реологические характеристики общей нефтесмеси обработанной присадками и холостого образца

Образец	Вязкость образца, сР		Напряжение сдвига, Ра			
	при 20°C	при 10°C		при 20°C	при 10°C	
Нефть холостая проба	7.1	68.7	Нефть холостая проба	7.1	68.7	Нефть холостая проба
Депрессорная смесь	5.2	27.1	Депрессорная смесь	5.2	27.1	Депрессорная смесь
Рандеп-5102	5.2	12.7	Рандеп-5102	5.2	12.7	Рандеп-5102
Образец	Вязкость образца, сР	Напряжение сдвига, Ра	Образец	Вязкость образца, сР	Напряжение сдвига, Ра	Образец
	при 20°C	при 10°C		при 20°C	при 10°C	
Нефть холостая проба	7.1	68.7	Нефть холостая проба	7.1	68.7	Нефть холостая проба
Депрессорная смесь	5.2	27.1	Депрессорная смесь	5.2	27.1	Депрессорная смесь
Рандеп-5102	5.2	12.7	Рандеп-5102	5.2	12.7	Рандеп-5102

Депрессорная присадка «Рандеп-5102» прошла комплекс испытаний в соответствии с требованиями РД 153-39-026-97 и «Схемой проведения работ по отраслевому допуску к применению химпродуктов в нефтяной отрасли», утвержденной Минэнерго РФ 01.02.2002.

В 2015-2016 году депрессорная присадка прошла масштабные 8 месячные промышленные испытания в ТОО «СП «КазГерМунай», АО «ПКР», АО «ТУРГАЙ-ПЕТРОЛЕУМ», ТОО СП «КУАТАМЛОНМУНАЙ», АО «НК «КОР», АО «СНПС-Ай Дан Мунай» и была рекомендована к промышленному применению на 2016-2017гг. ТОО «РауанНалко» согласовало применение данной присадки с ТОО «ПКОП» в 2014г.

В 2015 году компания ТОО «РауанНалко» совместно со всеми недропользователями и АО «Казтрансойл» провели опытно промышленные испытания отечественной депрессорной присадки «Рандеп-5102», которая была разработана для применения на вышеуказанном маршруте. Она не только не имела недостатков депрессорной присадки, которая применялась до 2015 года, но и превосходила последнюю по параметрам депрессии и ингибирования парафиноотложений.

В ходе промышленных испытаний были решены технические ограничения применения предыдущей присадки, а именно разогрев перед введением присадки. «Рандеп-5102» является технологичным решением и не требует разведения дизелем и разогрева до 60°C. Также были достигнуты следующие технологические улучшения при транспортировке товарной нефтесмеси по маршруту Кумколь-Каракоин-Шымкент:

- снижение температуры текучести нефтесмеси с +9°C до 0°C;
- значительное улучшение низкотемпературной вязкости;
- стабильность эффекта депрессии во времени

Успешные промышленные испытания в период 01.09.15 – 01.04.16 вылились в рекомендации со стороны АО «Казтрансойл» для промышленного использования «Рандеп-5102» на нефтепроводе Кумколь-Каракоин-Шымкент.

Отечественная депрессорная присадка «Рандеп-5102» получила многочисленные положительные отзывы от недропользователей, которые сдают нефть в магистральный нефтепровод Кумколь-Каракоин-Шымкент. Также, она (депрессорная присадка «Рандеп-5102») была номинирована на премию лучший товар Казахстана в 2016 году.

PRODUCTION OF LOW SULFURE COKE FROM HEAVY OIL RESIDUES

N.A. Buzayev, Y.A. Aubakirov, L.R. Sassykova, Zh.A. Suindikov

al-Farabi Kazakh national university

e-mail:buzayev.n@gmail.com

One of the main objects facing the oil refining industry is to deepen oil refining and the widespread use of oil residues as raw materials. In this regard, enterprises are interested in introducing processes of destructive processing of oil raw materials and residues such as catalytic cracking, thermal cracking, visbreaking, coking coal, which include the processing of a wide range of oil residues [1-3]. For the process of coking of heavy crude oil as the main raw material for coking, crack residue and tar are used. [4, 5]. Coking of heavy oil residues are carried out in special reactors. During the coking process, gas, light and heavy distillates and coke are formed.

In this work, researches were carried out using tar - heavy oil residues from the Kumkol field and the remains of used oils as a recycling agent.

Obtaining low-sulfur coke from the residues of heavy oil was carried out under such conditions: periodic mode, temperature 490-510°C and a pressure 0.4 MPa. In the process applied residual oil and tar with mass 8 g and 12 g (ratio of 1: 1.5) accordingly. The duration of the process was 4 hour. At temperature till 360°C the distillates are removed and fractions at boiling points 0-180°C, 180-240°C, 240- 360°C were separated at atmospheric pressure. The coke formation process was carried out at a temperature of from 490°C to 510°C. A large volume of distillate was isolated at a temperature of 180-240°C. The hydrocarbon group composition of the coke produced during the coking process was determined by Raman spectroscopy. The result of analysis is shown in Figure 1 and Table 1.

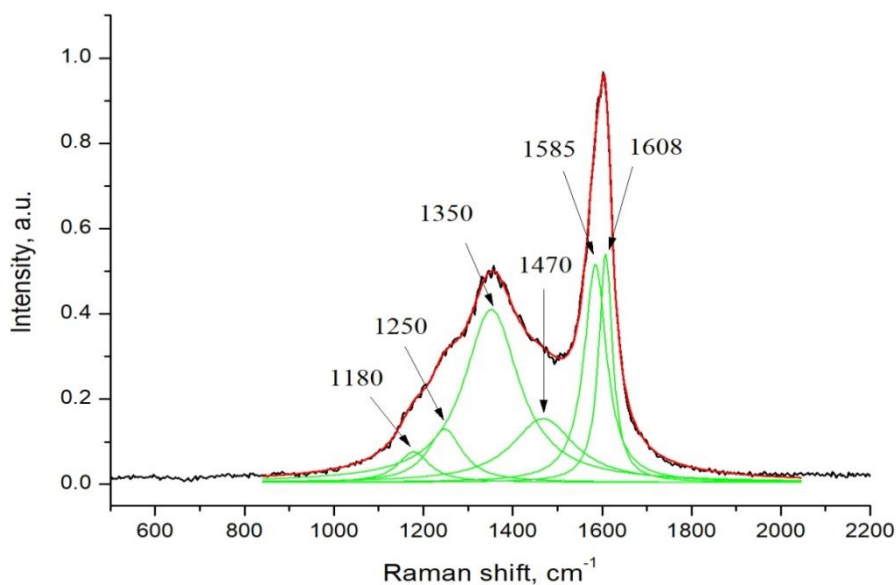


Figure 1 - Raman spectroscopy of coke

Table 1 - Hydrocarbon group composition of coke produced by a recycling agent

Values of peak, cm^{-1}	Description of the peak
1185-1230	C-C bond, Aromatic compounds
1230-1345	Aryl alkyl ether
1345-1385	High quality carbon materials
1385-1465	Methyl group, aromatic bond
1465-1540	Amorphous carbonaceous structure
1540-1595	Graphite
1595-1700	Carbonyl group

It was revealed that coke contains many chemical bonds and connections. It has been discovered that C-C bond and aromatic linkage affects the long formation of coke. The presence of graphite increases the coke's stiffness. Chemical bonds and compounds have a great impact on coke build-up. It was shown that it is possible to obtain low sulfur coke from heavy oil residue. From heavy oil residue in the presence of recycling agent was obtained 22. 65 % of coke. Ash content of coke was 0.320 % by wt. and microcomposition also was determined.

References

1. Jinsheng W, Edward J.A., Juan C.A. Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and power generation // Fuel. – 2004. – Vol.83, №10. – P.1341-1348.
2. Kapner R.S., Ciancio A., Gootzait E., Brandt H.H. A thermochemical process for the production of low sulfur anode grade petroleum coke // Carbon. – 2016. – Vol.22, №2. – P. 105-252.
3. James G.S., Speros E.M. The production of low-sulphur liquids and coke from Athabasca bitumen // Fuel Processing Technology. – 2018. – Vol.196, №2. – P. 295-302.
4. Manh T.N., Ngoc T.N., Joungmo C, Chulwoo P, Sunyoung P, Jinhwan J, Chul W.L. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – Vol.79., – P. 1-12.
5. Kun Chen, Haoran Zhang, Dong Liu, He Liu, AijunGuo, Zongxian Wang. Investigation of the coking behavior of serial petroleum residues derived from deep-vacuum distillation of Venezuela extra-heavy oil in laboratory-scale coking // Fuel. – 2018. – Vol.219. – P.159-165.

NOVAL COMPOSITE FORMULATIONS BASED ON ACTIVATED ALUMINUM FOR THE DESULFURIZATION OF HEAVY HYDROCARBONS

N.S. Demeubayeva, P.V. Kenyaikin, G.I. Boyko, N.P. Lyubchenko, R.G. Sarmurzina

*Scientific supervisor - Boyko G.I., Doctor of Chemistry, professor
Sarbayev University, Kazakhstan, Almaty
amtek@bk.ru*

The increase in sulfur content in the extracted hydrocarbon feedstock and the tightening of environmental standards make the task of obtaining petroleum products with low sulfur content relevant.

Desulfurization significantly increases the commercial and consumer qualities of oil, reduces the harmful effects on the environment, and increases the durability of technological equipment for oil refining. In this regard, there is a need to create new physicochemical methods for improving the quality of oil in deposits of the Republic of Kazakhstan by reducing the content of organosulfur compounds [1].

As objects of study, oil of the Karazhanbas field was selected. It was revealed that the main component of the oil part of the Karazhanbas field is asphaltenes - the most high molecular weight oil components that localize a high content of heteroatoms in their structure.

Table 1 - the composition of the oil field Karazhanbas

parafins	asphaltenes	resins	Type ARP A+R/P
0,800	6,11	26,32	40,54

According to the results of table 1, it was revealed that the oil of the Karazhanbas field is characterized by a high content of asphalt-resinous substances and a low content of paraffin components [2].

To study the content of metals and nonmetals in oil, the method of x-ray phase analysis was used.

Table 2 - the Content of metals and non-metals in crude oil "Karazhanbas"

№	Elements	Content, %
1	O	49,665
2	Na	0,307
3	Mg	0,704
4	Al	8,496
5	Si	6,565
6	P	0,245
7	S	2,822
8	Cl	0,244
9	K	0,372
10	Ca	1,949
11	Ti	0,130
12	Cr	0,011
13	Mn	0,031
14	Fe	4,931
15	Co	0,013
16	Ni	0,016

According to the results of table 2 revealed a high content of oxygen and sulfur. The presence of metals Na, K, Mg, Fe, Cu, Zn, the main part of which exists in oils in the form of chelates with various ligands and salts of organic acids, is also noted.

In this work, desulphurization was carried out by thermogasochemical treatment with compositional compounds containing energyaccumulating substances in a mixture of organic solvents. The reaction of energy-accumulating substances with water is exothermic, proceeds with the release of heat and hydrogen. Sulfur-containing compounds are dissolved in a mixture of organic solvents, and metals are deposited on the surface of aluminum hydroxides formed during the reaction of EAS with water [3].

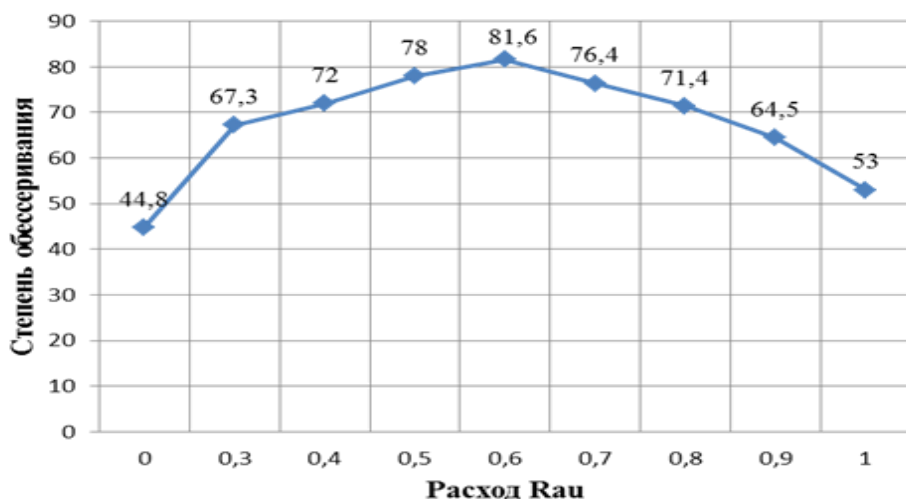


Figure 1 - Dependence of the degree of desulphurization of Karazhanbas crude oil on the consumption of reagent Rau-85

Based on the data obtained in accordance with SS 1437-56 “Accelerated method for determination of sulfur in oil and dark types of oil products” (Figure 1), it was revealed that after thermogas-chemical treatment with compositional compounds containing activated Rau-85 aluminum alloys in Karazhanbas crude oil, the sulfur content decreases from 2.822% to 0.51%, the degree of desulfurization reaches 81.6%. The optimal ratio of oil to solvent is 1: 5.

Thus, it is shown that with the use of compositional compounds containing energy-storage substances based on an activated aluminum alloy, the content of sulfur and non-ferrous metals in heavy oil can be significantly reduced.

References

1. Chandra Srivastava, V., 2012. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. RSC Adv. 2, 759–783. <https://doi.org/10.1039/C1RA00309G>
2. Boyko G.I., Lyubchenko N.P., Demeubayeva N.S., Panova Ye.S., Aitkaliyeva G.S. The study of the physicochemical properties of oil-water emulsions and oil of the Karazhanbas field // Transactions of Satpayev readings “Innovative technologies are the key to successfully solving fundamental and applied problems in the ore and oil and gas sectors of the economy of the Republic of Kazakhstan”. – Almaty, 2019.-P.521-524.
3. Demeubayeva N.S., Nabidollayev S.Ye., Boyko G.I., Lyubchenko N.P. Demetallization and desulfurization of heavy residue of hydrocarbon reserves using energy accumulating substances based on activated aluminum// // Transactions of Satpayev readings “Innovative technologies are the key to successfully solving fundamental and applied problems in the ore and oil and gas sectors of the economy of the Republic of Kazakhstan”. –Almaty, 2019 –P.570-574.

OXIDE CATALYSTS FOR PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS AND ITS CONVERSION TO LIQUID HYDROCARBONS

**K. Dossumov^{1,2}, G.E. Ergazieva^{1,3}, A.V. Mironenko¹, B.T. Ermagambet⁴, M.M. Telbayeva¹,
L.K. Myltykbayeva¹, Zh.M. Kassenova⁴**

¹*Institute of Combustion Problems,*

050012, Bogenbai Batyr 172, Almaty, Kazakhstan

²*Center of Physical and Chemical Methods of Research and Analysis,*

050012, Karasay Batyr st. 95 A, Almaty, Kazakhstan

³*Al-Farabi Kazakh National University,*

050040, 71 Al-Farabi av., Almaty, Kazakhstan

⁴*LLP Institute Chemistry of Coal and Technology,*

Akzhol st. 26, Nur-Sultan, Kazakhstan

**ergazieva_g@mail.ru*

Now one of vexed environmental problems is Earth climate global warming in consequence of greenhouse gases emission in the atmosphere. The most widespread among them are carbon dioxide (CO₂) which is produced substantially by fuel, energy branches, and methane (CH₄), being the main component of natural and associated petroleum gases [1]. Therefore, the methane and carbon dioxide utilization in valuable products will allow removing a big range of the economic, environmental and social problems which are available around the world [2]. One of the valuable products resulting from the conversion of methane with carbon dioxide is synthesis gas. Synthesis gas consisting of a mixture of CO and H₂ in various proportions is an alternative source of raw materials for the petrochemical industry. The main areas of use of synthesis gas [3] are hydrogen production, methanol production, Fischer-Tropsch synthesis, oxosynthesis and reduction of iron ore in metallurgy. Synthesis gas can be effectively used in the energy sector for the production of heat and electricity in gas turbine and combined-cycle plants, etc. There are several catalytic technologies for producing synthesis gas of different compositions, such as steam methane reforming (SMR), partial methane oxidation (POM), autothermal reforming (ATR) and dry reforming of methane (DRM). Synthesis gas can also be obtained by coal gasification [4].

DRM is of particular interest because it allows to simultaneously dispose of two greenhouse gases - methane and carbon dioxide. The main problems of DRM are the low activity of catalysts and their instability to carbonization [5], as a result of which its lose the efficiency. Nickel catalysts are the most widely studied for these reactions, their main advantage is low cost [6]. However, the main problem of nickel catalysts is fast deactivation due to coke formation. Therefore, the question of development of the active and resistant to carbonization catalyst for the dry reforming of methane is open still. An important step in the creation of highly efficient catalysts is the search for the carrier, the active phase, modifying additives and the method of preparing the catalyst, which affect their structure and catalytic properties.

For Fischer – Tropsch synthesis, cobalt systems are considered as promising catalysts, which make it possible to obtain liquid and solid paraffin hydrocarbons from CO and H₂ with selectivity up to 90%. It is known, that the activity and selectivity of cobalt catalysts in the production of liquid hydrocarbons from synthesis gas are influenced by a large number of different factors, for example, the nature of the carrier, promoter, method of preparation, conditions of reduction, etc. [7]. Despite the large number of studies on the choice of carrier, the active phase of cobalt catalysts, the study of influence of the preparation method, conditions for the activation of catalysts. There is no single point of view of the influence of the above factors on the activity of catalysts in the process of producing liquid hydrocarbons by the Fisher-Tropsch method. Therefore, research in this area are relevant.

In this work, the influence of carrier's nature, oxides of transition elements, and the method of preparing catalysts on the direction of DRM to synthesis gas were studied. The transformation of synthesis gas into liquid hydrocarbons on cobalt catalysts was also investigated.

Among carriers (θ-Al₂O₃, γ-Al₂O₃ and 4A, 13X, HY, HZSM-5) studied in the production of synthesis gas by DRM, γ-Al₂O₃ is most effective, the CH₄ conversion is 20 % was determined. It is established that the carrier's efficiency in CH₄ conversion depends on their specific surface. Among the studied oxides (Ni, Cu, Mo, V, Co, Cr, Zr, La, Ce) as the active phase of the catalyst, NiO was the most active in the of DRM.

Studying the effect of the preparation method on the efficiency of 3 wt.% NiO / γ -Al₂O₃ showed, that the preparation of the nickel catalyst by the “solution combustion” compared to the impregnation method leads to an increase of catalyst’s specific surface from 153 to 161 m²/g. Which contributes to an increase in efficiency catalyst, CH₄ conversion increases from 83 to 90% (Tr-850 °C). Effect of modifying additives (MoO₃, La₂O₃, ZrO₂) on the operating efficiency of 3 wt.% NiO / γ -Al₂O₃ was studied. It was established that the introduction of MoO₃ into 3 wt.% NiO / γ -Al₂O₃ leads to an increase in its efficiency in the reaction of the DRM, due to the increase in the textural characteristics of the catalyst. The CH₄ conversion increases from 90 to 96.2% (Tr-850 °C). Modification of 3 wt.% NiO / γ -Al₂O₃ with MoO₃ leads to an increase in the carbonization stability of the catalyst. Under optimal reaction conditions: CH₄:CO₂ = 1:1, GHSV = 1500 h⁻¹, Tr = 700 °C on a catalyst 4 wt.% NiOMoO₃ / Al₂O₃, CH₄ conversion is 86.5%, CO₂ conversion is 79%, concentration of H₂-50, CO-45 vol.%.

Conversion of synthesis gas to liquid hydrocarbons on the cobalt containing catalyst was studied. Catalyst was prepared by impregnation and “solution combustion” methods. The results of a physicochemical study (TPR-H₂, SEM and BET) showed that synthesizing cobalt-containing catalysts by “solution combustion” method leads to a decrease in the catalyst recovery temperature, also to an increase in the specific surface of the catalyst from 166 to 171 m²/g compared to the impregnation method. Synthesis of a cobalt catalyst by "solution combustion" increases the dispersion of the catalyst, in the composition of the catalyst nanophases with sizes of 10-50 nm are observed. When a H₂/CO = 2/1 mixture is converted on a cobalt-containing catalyst with REE additives prepared using the “solution combustion” method, at Tr= 300 °C and P= 6 atm, methanol, ethanol and dimethyl ether are formed as liquid products (10-15 vol.%).

The data obtained can be used in the development of new promising catalysts for the direct production of liquid hydrocarbons from methane through synthesis gas.

Acknowledgement. This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, grants № AP05132114 and № **BR05236359**.

References

- [1] Karima Rouibah, Akila Barama, Rafik Benrabaa, Jesus Guerrero-Caballero, Tanushree Kane, Rose Noelle Vannier, Annick Rubbens, Axel Lofberg, Dry reforming of methane on nickel-chrome, nickel-cobalt and nickel-manganese catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 29725–29734. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.176
- [2] K.Dossumov, G.E.Yergazyieva, Myltykbayeva L.K., U. Suyunbaev, N.A. Asanov, A.M. Gyulmaliev, Oxidation of Methane over Polyoxide Catalysts, *Coke and Chemistry*. 58 (5) (2015) 178–183.
- [3] K. Dossumov, G. Ye. Yergazyieva, L. K. Myltykbayeva, N.A. Asanov, Effect of Co, Ce, and La Oxides as Modifying Additives on the Activity of an NiO/ γ -Al₂O₃ Catalyst in the Oxidation of Methane to Give Synthesis Gas, *Theor. Exp. Chem*. 52 (2016) 119-122. DOI: 10.1007/s11237-016-9459-5.
- [4] B.K. Kassenov, B.T.Yermagambet, Sh.B.Kassenova, N.S. Bekturganov, and M.A. Nabiyeu. Heat Capacity of from the Maikube, Sary-Adyr, and Kendyrlyk Deposits in Kazakhstan, *Solid Fuel Chemistry*. 49 (2015) 343-346.
- [5] WenmingLiu, Le Li,Xianhua Zhang, Zheng Wang, Xiang Wanga, Honggen Peng, Design of Ni-ZrO₂@SiO₂ catalyst with ultra-high sintering and coking resistance for dry reforming of methane to prepare syngas, *Journal of CO₂ Utilization*. 27 (2018) 297-307.
- [6] G. Aldashukurova, A. Mironenko, N. Shikina, S. Yashnik, Z. Ismagilov, Carbon Dioxide Reforming of Methane over Co-Ni Catalysts, *Chemical Engineering Transactions*. 25 (2011) 63-68. DOI: 10.3303/CET1125011
- [7] E.Y. Asalieva, E.V. Kul’chakovskaya, L.V. Sineva, V.Z. Mordkovich, Effect of rhenium on Fischer-Tropsch synthesis in the presence of cobalt-zeolite catalyst, *Pet. Chem*. 57 (3) (2017) 251–256.

МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Е.Е. Ергожин¹, Т.К. Чалов¹, Б.Е. Бегенова², Т.В. Ковригина¹

¹АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», г. Алматы, ул. Валиханова, 106

²Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева,

г. Петропавловск, ул. Пушкина, 86

kovriginatat@mail.ru

Современные проблемы производства чистых и сверхчистых веществ, обессоливания воды, концентрирования пищевых и других растворов, очистки промышленных сточных вод могут быть решены с применением электро- и баромембранных технологий, которые включены в перечень критических технологий, отнесенных к приоритетным направлениям развития науки и техники XXI века.

Известно [1,2], что нефтеперерабатывающие заводы имеют высочайший уровень водопотребления, который предполагает разработку и внедрение эффективных способов обессоливания и очистки сточных вод с целью сокращения их сброса и возвращения части воды в технологический цикл.

Для решения проблемы предотвращения загрязнения водных объектов и рационального использования воды на предприятиях необходимо создавать ресурсосберегающие химико-технологические водные системы. При создании таких технологий заметную роль играют мембранные процессы, такие как микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос. Последний является наиболее перспективным способом очистки и глубокого обессоливания воды с различной минерализацией и степенью загрязненности.

Целью данной работы явилось проведение длительных испытаний эффективности применения технологии электромагнитной обработки воды в процессе обратноосмотического опреснения водяного парового конденсата ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» (ТОО «ПНХЗ») для обеспечения минимального объема концентрата и предотвращения интенсивного солеотложения на обратноосмотических мембранах. Решить эту проблему можно либо с помощью реагентов, вводимых в исходную воду, либо при помощи магнитно-импульсной обработки воды в процессе обратного осмоса [3].

Нами проведены испытания по очистке отобранного с ТОО «ПНХЗ» парового конденсата с применением прибора электромагнитной обработки (ПЭО) и без него. Собранная пилотная обратноосмотическая установка, на которой проводились длительные испытания, представлена на рисунке.

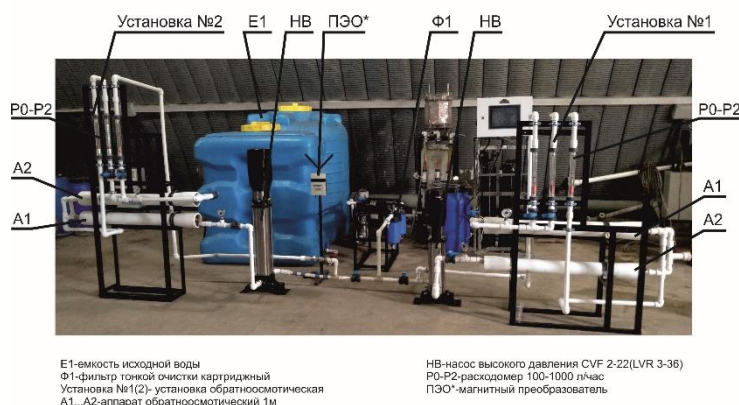


Рисунок - Общий вид пилотной обратноосмотической установки производительностью 600 л/час

Для проведения испытаний технологии магнитно-импульсной обработки воды был разработан комплект документов на испытательный стенд, включающий в себя две обратноосмотические установки, одна из которых снабжена ПЭО.

В ходе проведения испытаний на экспериментальных установках был разработан оптимальный режим по опреснению водяного парового концентрата с целью минимизации сброса концентрата (не более 10%). Так же, в ходе многократных испытаний подобран оптимальный объем потока воды в рециркуляционном тракте обратноосмотических установок ($0,4 \text{ м}^3/\text{час}$).

Исходная вода поступает в емкость, из емкости вода подается на две обратноосмотические установки производительностью 600 л/ч . Перед насосом высокого давления – после точки врезки рециркуляционной линии – на одной установке на трубопроводе устанавливается прибор электромагнитной обработки воды. Испытательный стенд работает по замкнутой схеме, т.е. пермеат и рассол возвращаются в исходную емкость. На данном стенде будет изучена возможность минимизации сбросных вод (рассола). Контролируемые параметры испытательного стенда: производительность по пермеату, концентрату, рециркуляционной линии, перепад давления на каждом тракте, TDS в водяном паровом конденсате до очистки, в пермеате и концентрате 3 раза в день. На вход в линию насоса высокого давления обратноосмотических установок подавался поток воды с производительностью $0,7 \text{ м}^3/\text{час}$, выход по пермеату составлял $0,6 \text{ м}^3/\text{час}$, сброс в концентратный тракт составлял $0,5 \text{ м}^3/\text{час}$ из которых $0,4 \text{ м}^3/\text{час}$ по рециркуляционному тракту подавался обратно на вход в насос высокого давления. Таким образом, сброс концентрата составлял $0,1 \text{ м}^3/\text{час}$.

В ходе дальнейших испытаний исследуемой воды была проведена коррекция сброса концентрата в сторону минимизации объема стоков.

Установлено, что pH исходной воды составлял 7,24. После опреснения воды происходил сдвиг pH в кислотную среду (пермеат) и в щелочную среду на концентратном тракте, что связано с уменьшением и соответственно увеличением гидрокарбонат-ионов в пермеате и концентрате.

Найдено, что использование ПЭО на входе привело к незначительному уменьшению рабочего давления внутри обратноосмотической установки, в то время, как на обратноосмотической установке без него рабочее давление соответствовало расчетному. Данный эффект объясняется воздействием электромагнитных волн на способность двухвалентных катионов кальция и магния взаимодействовать с анионами с образованием нерастворимых соединений и последующим их выпадением в осадок на рабочей поверхности обратноосмотических мембран (что и приводит, как правило, к возрастанию рабочего давления по мере загрязнения поверхности мембран).

Таким образом, в ходе разработана эффективная технология обратноосмотической очистки парового конденсата ТОО «ПНХЗ» с электромагнитной обработкой исходной воды. Установлено, что применение ПЭО позволяет исключить применение ингибиторов отложений минеральных солей и сократить количество химических промывок мембранных элементов, благодаря чему можно достигнуть безреагентной технологии очистки воды.

Работа выполнена по гранту Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан № AP05131439 на тему «Синтез и модификация наноструктурных ионообменных мембран и создание на их основе инновационных систем водоподготовки».

Литература

- 1 Саипов Ж.А., Фахрутдинов Р.З. Современное состояние и пути совершенствования казахстанской нефтепереработки // Вестник технологического университета. 2017. Т.20, № 10. С.48-52.
- 2 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А. Состояние и перспективы мировой и нефтеперерабатывающей промышленности. Алматы, 2019. 562 с.
- 3 Рунов Д.М., Лаптев А.Г. Определение влияния электромагнитной обработки воды на предотвращение процесса накипеобразования // Энергосбережение и водоподготовка. 2014. № 5. С. 22-26.

ҚИЯҚТЫ ҚОҢЫР КӨМІРІН ҚАЙТА ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ**Н. Жалғасұлы, А.В. Когут, А.А. Исмаилова***Д.А. Қонаев атындағы Кен істері институты
Алматы қ., Абай даңғылы, 191*

Қазақстанның кен байыту фабрикаларының қалдықтары көбісінде өте зиянды, улы заттардың жиынтық қоймасына айналып, беттерінен шаң бөлініп, елді мекендердің тұрғындарында әр түрлі аурулардың түрлері жиілеп, оның ішінде балалардың сырқаттары белең алып барады. Мақаланың басты мақсаты осы қалдықтар бетінен шаң бөлінбейтіндей технология ұсыну.

Қазіргі уақытта дүние жүзі бойынша жер қойнауынан жыл сайын 100 млрд тоннаға дейін руда, құрылыс материалдары, отын (4 млрд т мұнай және газ, 2 млрд т көмір) жердің беткі қабатына шығарылып отырылады, шамамен 92 млн.т минералды тыңайтқыштар мен 2 млн т улы химикаттар пайдаланылып, олар жер бетінің қоршаған ортасына таралады. Атмосфераға 200 млн тоннаның үстінде көміртек оксиді, 53 млн тоннадай азот оксидтері, 50 млн т көмірсутектері, 146 млн т күкірттің диоксиді, 250 млн т шаң, газ тәрізді қалдық ретінде шығарылады.

Қазақстандағы экологиялық ахуал туралы айтқанда бірнеше табиғи-әлеуметтік факторлар көзге түседі. Мұның барлығы ХХІ ғасырдың ортасында, яғни жер шарындағы халықтың саны өсуімен тікелей байланысты. Осыншама халықты атмосферадағы таза ауамен қамтамасыз ету, біздің Республикамыздың экономикалық өсуіне алғышарттардың бірі болып саналады. Қазақстанның тау-кен өндірісінің қалдықтары, қазіргі мониторинг бойынша, 50 млрд тоннадан асып, жылына 1 млрд тонна қалдықтар қосылып отырады, ол қоршаған ортаның барлық элементтеріне теріс әсерін тигізеді: су мен ауа ластанады, аймақтағы топырақ сорға айналады, жануарлар әлемі стресс сияқты жағдайларға ұшырайды. Сондықтан қалдықтарды қайта өңдеп жаңа қажетті өнімдер шығару, ең болмағанда зиянсыз қалыпқа түсіру, эколог ғалымдардың басты міндеттері деп есептейміз.

Ресейдің атақты геохимигі А.Е. Ферсман көмірді отқа жағып түтінге айналдыра беруге болмайды, ол органикалық материал болғандықтан тұрмысқа қажетті көп материалдарды алуға болатын шикізат. Осындай ойды ҚазССР ҒА -ның мүше-корреспонденті Б.А. Бірімжанов та айтқан.

Д.А. Қонаев атындағы Кен Істері институтының «Минералды шикізатты қайта өңдеудің физикалық-химиялық тәсілдері» зертханасында қоңыр көмірден, қайта өңдеу арқылы, алынатын препараттардың бірнеше түрін алудың технологиясы жасалынып, оның басты мақсаты бүлінген топырақты қайта қалпына келтіріп, ауылшаруашылық өнімдерінің таза шығуына, мол өнім алынылуын қамтамасыз етеді, сор жерлерді айналымға қосады. Көмірге байланысты экология мәселесінің тағы бір шешілуге тиісті түрі, ол көмірді жер астынан шығаруда кейінгі тиімді технологияны пайдаланып, ысырапсыз және қауіпсіз өндіру. Мысалы, қоңыр көмірді өндіруде оның 40 %-ға дейін майдаланып кетеді, оны тұтынушылар алмайды, сақтау қоймаларында ұсақталып, өз-өзінен бықсып, газдар бөлініп, елді мекендерге зиянын тигізеді.

Қайта өңдеуге Орталық Қазақстанның мол көмір телімдерінің ішінен Қияқты қоңыр көмір нысаны таңдап алынды. Ол аймақтың атын академик Қ.И.Сәтбаев «қазақстанның майда төбелері» деп берген- климаты қатал, жауын-шашыны аз, жері тозған, тұзды, қуаңшылығы басым.

Бұл көмірдің күлділігінің орташа көрсеткіші $Ac = 21\%$; құрғақ күлсіз жай-күйінің жану жылулығы 27,6-28,4 МДж/кг, ылғалдылығы 10-14 %, жану жылулығы – 14,7 МДж/кг; ұшпа заттектердің шығуы – 40 %, көмірдің күлділігі құрамына кальций карбонаттары $CaCO_3$, магний карбонаттары $MgCO_3$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, колчедан FeS_2 , сирек элементтер кіреді.

Қияқты көмірінің ылғалдылығы 8-10 % құрайды, жоғары дейгейжиік көмірлеріндегі күкірттің мөлшері – 0,1 %, орта деңгейжиіктікі – 0,8 % және төменгі деңгейжиіктігі – 0,6 % құраса, фосфордың мөлшері шағын – 0,012-0,186 %.

Көмірдің физикалық қасиеттері: көмірдің өзіндік салмағы $0,67 \text{ кг/дм}^3$, мөлшерлі салмағы – $1,58 \text{ кг/дм}^3$ құрайды. Ылғалдылық сыйымдылығы – көмірдің ылғалды жұту қасиеті 20 % құрайды, яғни ірілігі 13-50 мм көмір бөлігін суда 2 сағат бойы ұстаған кезде ол өзінің бастапқы салмағынан 20% ылғалды жұтып, өзінің пішінін сақтап қалады.

Ұнтақталу қабілетінің коэффициенті– отынның ұнтақталуға кедергісін сипаттайды және МЕМСТ 15489-70 бойынша анықталған. Сынаулар Қияқты кен орнының көмірінің ұнтақталу қабілетінің коэффициенті 1,22-1,29 аралығында болатындығын көрсетті (эталон отынының ұнтақталу қабілетінің коэффициенті 1,0-ге тең).

Қияқты көмірінің атмосфералық беріктілігі төмен және ашық ауада сақтау кезінде 0-6 мм дейінгі майдасы онан да ұлпаланып кетеді. Қышқылдануға және өз бетінше тұтануға беріктілігі орташа көмірлерге жатады (ЗБ тобы). Осы топтың көмірлері үйінділерде оңай тұтанады, оларды сақтау мерзімі 3 (үш) жылмен шектеледі.

Көмірде кездесетін күлгінсәулелер, яғни радионуклидтердің мөлшері 370 Бк/кг аспайды, бұл көмірдің энергетикалық шикізат ретінде шектеусіз пайдалануына кедергі жоқ.

Негізінен гумат алу технологиясы келесі операцияларды жүргізуді қарастырады: бастапқы шикізат бөгде заттардан механикалық жолмен тазартылады, оны қажетті фракцияға дейін ұсақтап, кептіріліп, алынған массаны 2-10 сағат бойы 1-ден 10% дейінгі концентрациялы сілтілі ерітіндімен және 5-тен 10 % дейін, 60-80⁰С температурада Қ :С (5:1) ара қатынасында өңдеп, сүзгіден өткізіп, елеп, түйіршіктеп қолдануға жіберіледі.

Олардың құрамында ауыр металдардың иондары, оның ішінде мышьяк және радиоактивті элементтер болатындығы заңды құбылыс. Міне, осылардың қосындысын субстрат деп атайды. Мұндай қалдықтар өте майда түрінде болып, сәл жел соқса ұшып, маңайындағы елді мекендерді улы шаңдарымен басып отыратындығында.

Көптеген зерттеулер көрсеткендей, тіптен сол ауылдың тұрғындары кәсіптік аурулармен шахтерлерден де бетер шалдығатыны анықталған. Өйткені, кеншілер кеннің әлі бір-бірімен байланысы ажыратылмаған кезінде, яғни кеннің әлі тас құрамындағы жағдайында жұмыс істейді. Ал - субстрат бұл - кенді байытудан қалған қалдықтар, сонымен қатар әр түрлі зиянды ұнтақтардың қышқылданған қосындысы.

Осы препаратпен өсімдіктердің тұқымын өңдеп еккенде, олардың дәнінің шығуы 98%-ға дейін жетіп, өскін тез көтеріледі, жапырақтарында хлорофилл қанығы молайып, бойында қант мөлшері көбейіп, айналасындағы микроорганизмдер жұмысын жақсартуға жағдай жасайды. Бұл өскін құбылмалы сыртқы ауа райына өте икемді, ылғалдың, жарықтың, жылылықтың және жерден соратын ылғалдықтың жетіспеуіне төзімді келеді.

Қалдықтардан өсімдік бойына тарайтын токсикалық заттарды және пестицидтерді бойына сіңіріп, ауаға таратып жібереді де, ал субстраттың тұздылығы өсімдіктің шығымына оң әсер етеді. Міне, осы көмір майдасынан әр түрлі салада қолдануға бірнеше препараттардың, яғни өсімдіктерді қарқынды өсіретін, су тазалайтын, шаң басатын, малды бордақылау, көмір майдасын брикеттеу, көмір сілтілі реагентін (УЩР) алу және тағы басқа түрлері шығарылды.

Қазақстанның көп жері сорға айналып, топырағы эрозияға ұшырап жатқан жағдайда қоңыр көмірден алынатын гуминдік қышқылды қолдану ауылшаруашылық дақылдарынан мол өнім алудың кепілі бола алады. Препаратты қолданып бақша өсімдіктерін өсіріп, мол өнім алу үшін 39 түріне технология жасалынып, өндіріске енгізілгені туралы актілер бар екенін алға тартамыз.

ТАБИҒИ ГАЗ – МЕТАНДЫ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА ЖАҒУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

**З.Т. Жексенбаева, С.А. Тунгатарова, К. Касымхан, Т.С. Байжуманова, Р.О. Сарсенова,
Г.Н.Кәуменова**

Д.В. Сокольский ат. «Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

zheksenbaeva07@mail.ru

Қазақстан Республикасында үлкен қоры (25 млрд. м³) бар газ тәріздес көмірсутектер (метан, этан, пропан) органикалық отындар арасында ерекше орын алады. Олар негізінен тұрмыстық отын түрінде тұтынылады немесе «факелдерде» қалдық газдардың құрамында жағылады. Қарағанды көмір шахталары бассейнінде атмосфераға жыл сайын шамамен 403 млн. м³ желдеткіш арқылы (0,5-1,0% CH₄) сұйытылған газдар өңделмеген күйінде шығарылады. Осыған байланысты энергия көзі жоғалады және жердің озон қабаты бұзылады. Осы себепті оларды әр түрлі технологиялық мақсатта оңтайлы пайдалану (жылу алу, электр энергиясы, органикалық синтез алуда) және тиімді өңдеу өзекті мәселеге айналып отыр [1]. Шахталық, желдеткіш арқылы шығарылатын және «факелдерде» жағылатын метанды іске асырудың тиімді тәсілі жағудың ішінде - жылу алу мақсатында, метанды CO₂ газына дейін каталитикалық тотықтыру әдісі болып табылады. Каталитикалық жағудан термиялық жану айтарлықтай ерекшеленеді, себебі жану катализатордың қатты бетінде селективті төмен температурада жүретіндіктен, азот оксидінің және басқа да зиянды қосылыстардың түзілуіне мүмкіндік бермейді. Қайта өндірілетін жылудың өзіндік құны 1 Гкал – процесте (15-18 рубль) құрайды, ол қазандық жылу құнынан төмен екенін көрсетеді [2].

Жылу алу мақсатындағы отынды жағудың каталитикалық процестері бұрынғы КСРО-да Равичтің жұмыстарынан белгілі болып, ол қыздырғыштар түрінде (КСРО ҒА ФХИ), әртүрлі локальді қыздырғыш құрылғыларда (Украина ҒА Газ Институты), отынды екісатылы жағу қондырғыларында, түйіршіктелген катализаторлардың жылжымалы қабаты бар каталитикалық жылу генераторларында, сондай-ақ реакциялық қоспаны реверс-беру режимінде (РҒА СБ Катализ Институты) тәжірибе жүзінде іске асырылды.

Бөлінген газдарды залалсыздандыратын және жылуды қалпына келтірудің стационарлы емес режимінде қайта жағу процестерінде қолданылатын марганец оксиді негізіндегі катализаторларды алу әдістері жасалды. Cu, Ni, Cr негізіндегі араласқан мыс оксидінің тотыққан катализаторлары метанды тотықтыруға, сондай-ақ көмірсутек қалдықтарынан инертті газдарды және оттекті тазартуға қолданылады. Метанды және т.б. көмірсутектерді көмірқышқыл газына дейін тотықтыру кезіндегі катализаторлардың талғампаздығына өте жоғары талаптар қойылады: катализаторлар жоғары белсенділігі және талғампаздығымен қатар термиялық тұрақты және механикалық берік қасиетке ие болу керек.

Өкінішке орай, гексаалюминаттан басқа көптеген белгілі оттекті және аралас катализаторлардың көбі жылу генераторларында метанды жағу кезінде (1473 К дейін) газ құбырларындағы қосалқы заттармен өзара әрекеттесуі себебінен жоғары температураға шыдамайды. Сондықтан метанды толық жағу кезіндегі қолданылатын катализаторды дайындаудың негізгі мақсаты гексаалюминат пен перокситтерді синтездеу жолымен түрлендірілген оттекті байланыстардың термиялық тұрақтылығының жоғары болуына негізделген. Метанды жағудағы катализаторларды дайындаудың тағы бір ерекшелігі керамикалық немесе A₁A₂MnO₃ секілді металл кеуекті тасымалдағыштарды қолдану. Сонымен қатар, бұл үдеріске құрамында Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесіндегі II, III топ және ауыспалы валентті (Mn, Cu, Ni) элементтері, гексаалюминаттар MnLaAl₁₁O₁₉, Pd/ZrO₂, Pd-P3Э/ZrO₂ бар аралас катализаторлар қолданылады.

Жұмыстың мақсаты - табиғи және мұнай газдарын жылу алу мақсатында каталитикалық экологиялық таза жағу үшін, жаңа эффективті термиялық тұрақты нанокұрылымды полиоксидті және бағалы металдармен модифицирленген катализаторларды дайындау. Белсенділігі жоғары, термиялық тұрақты Mn катализаторы негізінде метанның аз мөлшердегі қоспаларын және пропан – бутан қоспасын каталитикалық жылу генераторларында CO₂ дейін толық тотықтыра отырып пайдалану, және жоғары температурада олардың термиялық тұрақтылығын зерттеу. Негізгі Al₂O₃ тасымалдағышын жақсарту мақсатында II (Ba, Sr) және III топ (Ce, La) элементтерін қосып, ABO₃ перовскит типті жоғары дисперсті аралас оксидтерін немесе оксидтердің қатты ерітінділерін алу

мақсатында пайдаланылады. Айнымалы валентті элементтердің Al_2O_3 -мен өзара әрекеттесуін азайту үшін, % Се-мен модификацияланған жоғарғы температураға төзімді $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ қолданылды.

Катализатордың белсенділігі 673-973K ауа ағыны бірлігінде CH_4 толық тотықтыру арқылы анықталды. Бастапқы қоспаларды және реакция өнімдерін талдау «ХРОМОС GX-1000» хроматографиясындағы «Хромос» бағдарламасымен жүзеге асырылды. Технологиялық параметрлерінің әсерін зерттеу кезінде көлемдік жылдамдығы 10 нан $20 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$ - ге дейін, концентрациясы O_2 2 –ден 20% дейін, CH_4 0.5 -тен 4% дейін өзгертілді. Белсенді фазаның және катализаторлардың тасымалдағыштар бөлшектерінің, күйін, құрамын және бет өлшемдерін анықтау үшін БЭТ әдісі, рентгенофазалық талдау (РФА), электрондардың микродифракциясы бар электронды микроскопия (ЭМ) әдістері қолданылды.

Катализаторлардың фазалық құрамы ДРОН-4-7 деген рентгендік дифрактометрде (Со-анод: 25 кV, 25 mA, 2θ -5-80°) анықталды.

Бөлшектердің өлшемі мен химиялық құрамы экстракцияға микродифракцияны қолдану арқылы реплик әдісі бойынша үлгіні 80 000 есе үлкейтіп көрсететін ЭМ-125K түріндегі шағылыстырғыш электронды микроскоппен зерттелді. ВУП-5 қондырғысында (вакуумды әмбебап шек) көміртектің ұсақ ұнтақтары себілді және содан кейін катализаторлардың тасымалдағыштары HF ерітіндісінде еріді. Микродифракциялық суреттердің идентификациясы ASTM 1986 жылғы картотека бойынша жүргізілді. Оттеппен сорбцияланған катализаторлардың мөлшері, олардың сипаттамалары, сонымен қатар тотықсыздандырғышпен (H_2) әсер ету қабілетін зерттеу оттектің ТПД әдісі бойынша жүргізілді.

РФА әдісін қолданып, бастапқы MnCeLaBaSr катализаторы CH_4 -тің CO_2 -ге дейін тотығу реакциясында активті, 1173K-ге дейін қыздырғанда Се,La-мен әрекеттесулерінің нәтижесінде $\text{La}(\text{Ce})\text{MnO}_3$, CeAlO_3 , ары қарай 1273-1473K температурада $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ гексаалюминатын, сонымен бірге BaMn - оксидтерін түзе мөлшері азаятын Mn_2O_3 -тің ($d=30\text{-}100\text{\AA}$), нанобөлшектерінен және CeO_2 кристалдарынан тұратындығы көрсетілді. Жоғары температуралы қыздырулар кезінде (1473K) Mn_2O_3 және перовскиттердің $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -мен әрекеттесуі нәтижесінде, мөлшері Pt және Pd промоторлағанда көбейетін $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ гексаалюминаттар түзілетіндігі көрсетілді.

Электронды микроскоп мәліметтері бойынша, полиоксидті MnCeLaBaSr катализаторларында 873K-де металл нитраттарының ыдырауынан кейін, металл оксидтерінің нанобөлшектері немесе олардың қоспалары түзіледі, 1473 K-де қыздырғанда және Pt, Pd - мен промоторлағанда аралас BaMn оксидтері, сондай-ақ $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ гексаалюминаттары пайда болады. Жану температурасын зерттеу, метанның аз концентрациясының ауаман CO_2 дейін толық тотығуы 973 K - де, ал пропан-бутан қоспасы 773 – 873 K температурада, 2 % Се/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - не тасымалданған (1473K-ге дейін) термиялық тұрақты 7 % MnBaSrLaCe катализаторында метанның максималды (98 - 100 % дейін) тотығатыны көрсетілді. Нанокұрылымды Mn-P3Э-ЩЗЭ/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ полиоксидті катализаторында метанды каталитикалық жағудың газды-ауа қоспасының көлемдік жылдамдықтың әсерін зерттеу, ең тиімді көлемдік жылдамдық $10 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ болып табылды.

ТБД және ТБТ әдістерімен 1473K-ге дейін қыздырғанда MnLaCeBaSr/2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы айтарлықтай фазалық өзгерістерге ұшырайды: 873K Mn_2O_3 кластерлер 1173K соң біртіндеп LaMnO_3 перовскиттерге, 1273K – нен жоғары гексаалюминаттарға $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ айналады. 2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ тасымалдағышына отырғызылған термиялық тұрақты 7%-ном Mn P3Э ЩЗЭ катализаторында CH_4 және пропан-бутанның жануының технологиялық параметрлері (температура, көлемдік жылдамдық және реакциялық компоненттер қатынасы) ықшамдалды. Дайындалған MnLaCeBaSr/2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы 973K температурасында, оттегінің концентрациясын 2 ден 20%-ға, CH_4 0,2 ден 4,0%-ға өзгерткенде, көлемдік жылдамдық $W=10 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ болғанда 98-100% тотығуды қамтамасыз етеді.

Әдебиеттер

1. Tungatarova S. A., Zheksenbaeva Z.T., Abdukhalykov D.B., Baizhumanova T.S. // Chemical Engineering Transactions. - 2014. - Vol.39. - P. 1279-1284.
2. Z.T. Zheksenbaeva, S.A. Tungatarova, T.S. Baizhumanova, R.O. Sarsenova. Deep oxidation of hydrocarbons on polyoxide nickel-containing catalysts// Chemical Engineering Transactions. - 2017. - Vol. 61. - P.1867-1872. DOI: 10.3303/CET1761309

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК К БЕНЗИНАМ
НА КАТАЛИТИЧЕСКИ «УМНЫХ СИСТЕМАХ» (INTELLIGENT SYSTEMS)**

К.А. Кадирбеков, О.К. Югай, А.П. Серебрянская, Г. Абдиюсупов, М. Молдабаев

АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, ул. Уалиханова, 106.

E-mail: kkairati@mail.ru

Перспективы использования кислородсодержащих компонентов в качестве высокооктановых добавок к автомобильным бензинам специфичны и зависят от целого ряда факторов, в частности, от видов и запасов сырья, цен на сырье, уровня переработки сырья и уровня технологий получения кислородсодержащих компонентов.

Среди кислородсодержащих добавок к бензинам, наиболее широкое применение нашли метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и этанол. Однако, зарубежный опыт применения МТБЭ и этанола в составе бензинов выявил ряд проблем. К ним относятся, например, вредность МТБЭ и возможный запрет производства бензинов, содержащих эту добавку или фазовая нестабильность бензино-этанольных топлив. В последние годы существующие в мире мощности по производству МТБЭ перепрофилируются на выпуск этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ).

Казахстан обладает всеми необходимыми видами и запасами сырья, которые позволяют ему создать производство высокооктановой добавки – ЭТБЭ. Сырьем являются бутан-бутиленовая фракция установки каталитического крекинга трех отечественных нефтеперерабатывающих заводов, которые стали возможным после их модернизации и продукт (биоэтанол) многочисленных спиртовых заводов на основе возобновляемого сырья. Исходя из этого, разработка эффективного отечественного катализатора синтеза ЭТБЭ с высокими выходами и малыми количествами побочных продуктов становится приоритетной задачей.

Наиболее перспективными катализаторами в этом направлении (в реакциях алкилирования) являются каталитические системы, получаемые путем нанесения полимерметаллических комплексов на твердые неорганические носители. Принцип действия таких катализаторов подобен так называемым «умным системам» (intelligent systems), где полимерные лиганды закрепляют комплексы металла на поверхности, но при этом сохраняют относительную структурную подвижность и обладают высокой каталитической активностью. В реакции синтеза ЭТБЭ исследованы каталитические свойства новой «умной системы» состава нанометалл-полимер/природный цеолит (Мо-Полимер/НКл), а также полимерного катализатора (СТ-275), кислотоактивированного (НКл), модифицированных отдельно полимером и металлом образцов природного цеолита (Полимер/НКл и Мо/НКл). В данном сообщении рассмотрены особенности синтеза ЭТБЭ взаимодействием биоэтанола с изобутиленом на полимерном катализаторе Purolite СТ275, а также катализаторах на основе природного цеолита Шанханайского месторождения, на который был нанесен полимер в количестве 0,5–1,0 % вес. Определены влияния природы компонента состава каталитически умной системы и параметров процесса на выход ЭТБЭ.

Анализ количественного значения выходов ЭТБЭ полученных в результате осуществления реакции алкилирования биоэтанола изобутиленом в присутствии полимерного катализатора Purolite СТ-275 и нанесенного на природный цеолит полимерного катализатора свидетельствует о том, что выход ЭТБЭ на катализаторе Purolite СТ-275 больше его аналогичного значения на катализаторе Полимер/НКл в 10 раз.

Установлено, что оптимальной температурой получения ЭТБЭ при изученном интервале температур является температура процесса – 70°C, при котором был получен максимальный выход целевого продукта, составляющий около 73 %. Так как температура кипения ЭТБЭ составляет 73 °C, то можно сделать вывод, что температура в системе была стабильной и пары спирта с изобутиленом достаточно хорошо контактировали с катализатором, что в конечном итоге и повлияло на выход ЭТБЭ.

Самый низкий выход ЭТБЭ наблюдается при температуре 50°C – 10%, это объясняется тем, что пары спирта и газа не успевали доходить до холодильника, а начинали конденсироваться еще при контакте с катализатором. При дальнейшем повышении температуры до 80 °C и 90 °C

наблюдается уменьшение выхода ЭТБЭ до 35% и 32%, это происходит за счет более низкого времени контакта с катализатором. Таким образом, можно сделать вывод, что поддержание необходимой температуры и стабильного контакта паров с катализатором является важным фактором для достижения высокого выхода ЭТБЭ.

При исследовании влияния объема катализатора в системе установлено, что при сравнении двух объемов катализатора 7 и 10 мл, отмечается повышение выхода ЭТБЭ при объеме 10 мл, при котором максимальный выход достигает 76%. Это объясняется сравнительно большой продолжительностью контакта паров биоэтанола и изобутилена с поверхностью катализатора.

Хроматографический анализ катализата показал, что основным продуктом реакции алкилирования между биоэтанолом и изобутиленом является ЭТБЭ. Кроме ЭТБЭ, катализат содержит в себе изобутилен; этанол; метил-этиловый спирт; 2-метокси-2-метилпропан; этилпропиловый эфир; 2,4,4-триметил-пентен-2; 2,3,4,5-тетраметилгексадиен и другие углеводороды. Детальное рассмотрение всех побочных продуктов, которые образуются в результате алкилирования биоэтанола изобутиленом показало, что более тяжелые и разветвленные соединения получаются при повышенных температурах процесса. Это можно объяснить наличием побочных продуктов и в составе исходного изобутилена, которые вступают в реакцию с биоэтанолом и приводят к образованию дополнительного количества побочных продуктов при повышении температуры процесса.

Все катализаты с указанными выше количествами ЭТБЭ были испытаны как композиций высокооктановых добавок к товарному бензину А-80 со следующими исходными данными октанового числа: RON - Research Octane Number (исследовательский метод) = 84,8; MON - Motor Octane Number (моторный метод) = 79,9 и AKI - Anti-Knock Index (антидетонационный коэффициент) = 82,3. Композиций с ЭТБЭ, синтезированных при всех исследованных температурах, повышает октановое число бензина. Наибольшее октановое число 91,6 наблюдается при добавлении композиции, полученной при температуре 70 °С, где, именно, наблюдался максимальный выход ЭТБЭ равной 73%.

Результаты испытания влияния концентрации кислородсодержащей добавки на октановое число товарного бензина А-80, полученной на Purolite CT275 при 80°C, показали, что даже небольшое количество композиции с ЭТБЭ (1,67 %) в бензине достаточно сильно влияет на октановое число, а добавление к товарному бензину А-80 композицию в объеме 8,33 % способствует наибольшему увеличению октанового числа с 82,3 до 96,1. Это говорит о технологической и экологической эффективности использования композиций на основе ЭТБЭ как высокооктановой добавки к бензину.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СМОЛЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ПОЛУКОКСОВАНИЕМ ШУБАРКОЛЬСКОГО КАМЕННОГО УГЛЯ

Ж.К. Каирбеков*, Н.Т. Смагулова*, А.С. Малолетнев, Д. Тулепова*,
Г.Т. Ермакбаева***

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

**Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Алматы*

***Горный институт НИТУ МИСИС, Москва*

E-mail: nazym2011@inbox.ru

Каменноугольная (коксохимическая) смола, состоящая в основном из конденсированных ароматических углеводородов и др. высокомолекулярных соединений, также относится к трудноперерабатываемому сырью. В промышленности смолу подвергают обезвоживанию и дистилляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, кристаллизации, гидроочистки получают бензол, нафталин, фенолы, пиридиновые основания и др. химические продукты. Каждая стадия выделения химических продуктов сопровождается применением повторных дистилляций, большим расходом тепла и реагентов, потерей ценных продуктов, например, нафталина [1-3]. Поэтому, разработка новых эффективных процессов переработки коксохимической смолы для увеличения выхода и повышения качества получаемых химических продуктов является актуальной задачей, имеющей большую практическую значимость.

В данной работе исследованы химический состав исходной смолы, дистиллятных фракций с т. кип. до 180, 180-230 и 230-280 °С и гидрогенизатов методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Вещественный состав исходной смолы, определенно методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе фирмы “Agilent” (США) модели 6890 с масс-селективным детектором модели 5973 с ионизацией электронным ударом (70 эВ). В составе смолы идентифицировано 82 химических вещества, а именно: крезолы 7,69 % и пирокатехин 6,41 %, фенолы 2,373 %, этилфенолы 2,673 %, метилнафталины 2,091 %, насыщенные углеводороды 1,426 %, нафтол 0,573 %. В составе каменноугольной смолы присутствуют алкизамещенные гомологи бензола 6,92 %, нафталина 2,091 %, дифенила, индена 0,467 %, антрацена, флуорена, фенантрена, флуорантена 0,8 %, пирена, хризена, перилена, бензпирена, пирена, коронена, а также их голоядерные аналоги. Кроме углеводородов в смоле присутствуют азотсодержащие соединения с пиррольными и пиридиновыми кольцами, соединения кислорода (фенолы, нафтолы, фураны), соединения серы (тиофены, сульфиды). А также определено, что химический состав указанных дистиллятных фракций смолы состоит из алкилпроизводных ароматических углеводородов с числом ароматических колец 1-4. В состав дистиллятов с т.кип. 180-230 °С входят индивидуальные ароматические соединения и их производные с более высокой молекулярной массой. Идентифицированы также инден, нафталин и их алкилпроизводные, в небольшом количестве – дифенил, аценафтен и дибензфуран.

Характер распределения гетероатомов S-, N-, O в составе ароматических структур различный. Азот находится в составе как шес-тичленных, так и пятичленных колец (пиридиновый и пирроловый фрагменты), кислород – в составе гидроксильной группы и в пятичленном кольце (фурановый фрагмент), а сера – только в составе пятичленного кольца (тиофеновый фрагмент). Во фракции исходной смолы с т.кип. 230-280 °С содержится: антрацен, фенантрен, флуорен, флуорантен, хризен, пирен и его изомеры, бензфлуорантен, изомеры дибензфлуорантена, отмечено также высокое содержание индено - (1, 2, 3)-флуорантена.

Методом ИК-спектроскопии исследован химический состав дистиллятных фракций смолы с т. кип. до 180°С, 180-230 °С и 230-280 °С. Данные ИК-спектроскопии показывают, что в спектрах исследованных фракций присутствуют полосы поглощения, характерные для алканов, аренов, алифатических углеводородов, простых и сложных эфиров, карбоновых кислот и полиметиленового фрагмента (CH₂)_n. В составе дистиллятных фракции с т.кип. до 180 °С коксохимической смолы идентифицированы интенсивные полосы поглощения ароматических углеводородов в области поглощения 1618 см⁻¹, 1463 см⁻¹. Полоса поглощения 1,2,4; 1,3 - замещенных производных бензола в области частот 752 см⁻¹ свидетельствует о присутствии во

фракции ароматических углеводородов. в составе дистиллятных фракций с т.кип. 180-230 °С зарегистрировано поглощение в области валентных колебаний 2730–2850 см⁻¹, характерных для метильных групп при бензольном кольце и алканов, 1378 см⁻¹, полосы поглощения в диапозоне 1115 см⁻¹, 1034 см⁻¹ характерны для простых эфиров.

Обнаружены также полосы поглощения в области 1608 см⁻¹, 1514 см⁻¹, характерные для - СН ароматических групп, в области 1456 см⁻¹ ассимитрическим деформационным колебаниям для производных алкилбензола, в области 1378 см⁻¹ симметрическим деформационным колебаниям - СН₃ групп бензольных производных, в области 1266 см⁻¹ ассимитрическим валентным колебаниям ароматических и венильных эфирных групп. В составе дистиллятов с т. кип. 230-280 °С идентифицированы в области поглощения 1456 см⁻¹ ассимитрические деформационные колебания алкилбензольных производных, 1378 см⁻¹ симметрические деформационные колебания - СН₂ групп бензольных производных, а также идентифицированы интенсивные области поглощения - СН ароматических групп. Содержание ароматических углеводородов подтверждается интенсивными ассиметричными деформационными колебаниями - СН₃ группы в области частот 1457 см⁻¹ характерными для производных алкилбензолов, симметричными деформационными колебаниями - СН₃ группы в области частот 1377 см⁻¹, характерными для производных метилбензола, колебаниями - СН группы ароматического кольца в области частот 1610 см⁻¹, 1513 см⁻¹, колебаниями 1,2,4; 1,3 - замещенных производных бензола в области частот 815 см⁻¹, 752 см⁻¹, что свидетельствует о незначительном присутствии ароматических углеводородов в жидком продукте. В составе полученных продуктах идентифицированы в области поглощения 1457 см⁻¹ ассимитрические деформационным колебаниям для производных алкилбензола.

А также установлено, что в составе получаемых жидких продуктов сохраняются в основном бензол, нафталин и их гомологи, выделение которых методом четкой ректификации не вызывает затруднений. Кроме того, за счет деалкилирования выход их значительно возрастает в зависимости от потенциального содержания в сырье.

Таким образом, использование в настоящей работе метода группового химического анализа позволило разделить сложную, многокомпонентную смесь углеводородов и гетероатомных компонентов смолы, на фракции индивидуальных соединений с близкими химическими свойствами.

Литература

1. Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б. Переработка смесей сырого коксохимического бензола и дистиллятов смолы // Химия твердого топлива. – 2005. – №3. – С.67-70
2. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Углубленная переработка угля и тяжелых нефтяных остатков // Российский химический журнал. – 1994. – т. XXXVIII. – №5. – С.100-104
3. Сливкин Л.Г., Ищенко Е.Д., Алиев Р.Р. и др. // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. – 2004. – № 2. – С. 35.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСИ КОКСОХИМИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА И НАФТАЛИНОВОЙ ФРАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЯНОГО ПАРА

Ж.К. Каирбеков^{1,2}, А.С.Малолетнев³, Н.Т. Смагулова¹, А. Женискызы¹,
Ф.А. Доскалиева¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

²Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Алматы

³Горный институт НИТУ МИСИС, Москва

E-mail: nazym2011@inbox.ru

Коксохимическая смола, состоящая в основном из конденсированных ароматических углеводородов и др. высокомолекулярных соединений, также относится к трудноперерабатываемому сырью. В промышленности смолу подвергают обезвоживанию и дистилляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, кристаллизации, гидроочистки получают бензол, нафталин, фенолы, пиридиновые основания и др. химические продукты. Каждая стадия выделения химических продуктов сопровождается применением повторных дистилляций, большим расходом тепла и реагентов, потерей ценных продуктов. В настоящее время в связи с ужесточением требований к качеству сырья для органических синтезов, ростом потребности в бензоле и нафталине активно проводятся исследования и опытные работы по совершенствованию процессов гидропереработки коксохимического сырья.

Поэтому, разработка новых эффективных каталитических процессов, соответственно, для коксохимической смолы для увеличения выхода и повышения качества получаемых химических продуктов является актуальной задачей, имеющей большую теоретическую и практическую значимость.

Для производства высококачественных химических продуктов из коксохимического сырья эффективным техническим решением является применение процессов высокотемпературной гидрогенизации, так как эти процессы позволяют получать из токого вида сырья высококачественный бензол для синтеза нафталина и др. продуктов с высоким выходом от потенциала и приемлемыми технико-экономическими показателями. Это обстоятельство подтверждается промышленной практикой переработки сырого бензола в Германии, США и др. странах, переработки толуола в бензол в России и зарубежом, а также результатами научно-исследовательских, проектно-конструкторских и опытных работ, выполненных в России, на Украине, в Азербайджане [1-3].

Усовершенствование технологии очистки сырого коксохимического бензола методами серноокислотной очистки, экстракции, ректификации и др. продолжают настоящее время, однако наиболее перспективным, универсальным методом глубокой переработки жидких продуктов коксования углей остается высокотемпературная гидрогенизация под невысоким давлением водорода. Бензолные углеводороды и нафталиновые фракции коксохимической смолы целесообразно перерабатывать совместно методом высокотемпературной гидрогенизации, бензолных фракций и их смесей с нафталиновой фракцией смолы в полученных гидрогенизатах содержание насыщенных углеводородов составляет 0,4-0,6 %, а гомологи бензола и нафталина подвергаются глубокому превращению [4].

Для производства высококачественного бензола и нафталина проведены экспериментальные исследования по высокотемпературной гидрогенизации смеси (3:1) сырого коксохимического бензола и фракции смолы с т.кип. 180-230⁰С получаемых при коксовании угля на предприятии ТОО "Сары-Арка".

Гидрооблагораживание смеси проводили под давлением водорода 4,0 МПа в системе из двух последовательно работающих реакционных зон: 4 МПа, 150⁰ С катализатор PdS+Al O в первой зоне, 380 С катализатор Мо-Гу/Ni-Реней во второй зоне. После гидроочистки в гидрогенизате незначительно увеличивается содержание бензола с 46,2 до 47,6%, толуола с 12,4 до 12,8%, ксилолов с 3,2 до 3,8%, этилбензола и ароматических углеводородов, но существенно возрастает содержание тетралина+метилтетралинов с 0,01 до 15,8 %, применяемых в качестве источника

доноров водорода на стадии гидроалкилирования. В то же время снижается содержание нафталина с 23,4 % до 10,2% его алкилпроизводных.

Полученную гидроочищенную смесь подвергали высокотемпературной гидрогенизации с целью увеличения выхода высокочистого бензола и нафталина, а также деструкции насыщенных углеводородов, которые при ректификации препятствуют их полному выделению.

В таблице 1 приведены результаты высокотемпературной гидрогенизации в присутствии 12-15 % водяного пара гидроочищенной смеси.

Таблица 1 – Результаты высокотемпературной гидрогенизации гидроочищенного сырья Условия: 4,0 МПа, 500⁰С, объемная скорость 1,0-1,2 кг/лч, катализатор 5% 5 МоО₃+цеолит HNaY

Показатель	Содержание тетралина в сырье 15,8 %
	95,7
Выход жидких продуктов, мас. %	3,8
Выход газа C ₁ -C ₄ , мас. %	1,2
Содержание кокса на катализаторе,	3,2
Выход чистых продуктов при четкой ректификации, мас. %	2,4
бензол	51,3
нафталин	23,4

Из таблицы 1 следует что при применении в составе сырья тетралина или собственного доноров водорода, способных легко дегидрироваться в процесс с выделением активного атомарного водорода, стабилизирует соединения радикального характера, что значительно сокращает образование и отложение на катализаторе кокса. Доноры водорода после дегидрирования превращаются в ароматические углеводороды, которые затем выделяются из гидрогенизата в качестве товарного продукта. При применении водяного пара достигается достаточно высокий выход гидрогенизата (95,7%) при незначительном газообразовании (3,8 %) и расходе водорода (1,2 %). Понижение температуры предотвращает образование на поверхности катализатора углистых отложений. 12-15% водяной пар от сырья способствует снижению коксообразования в процессе гидродеалкилирования смеси фракций смолы с т.кипп. 180-230⁰С и сырого коксохимического бензола.

В результате проведенных экспериментов установлена положительная роль водяного пара в отношении тормозящего влияния на реакции, сопровождающиеся образованием высокомолекулярных соединений, являющихся источником углистых отложений. Учитывая повышенную способность воды в хемосорбции на оксидах типа Al₂O₃ (энергия водородных связей невелика и оценивается в 6-8 ккал/моль), являющемся носителем катализатора, можно предположить, что водяной пар, с одной стороны, блокирует наиболее мелкие поры катализатора, удаление продуктов реакции из которых наиболее затруднено. А с другой – способствует их десорбции из крупных пор, тем самым уменьшая вероятность развития реакций полимеризации реакционноспособных промежуточных продуктов гидрокрекинга и гидродеалкилирования.

Литература

4. Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б. Переработка смесей сырого коксохимического бензола и дистиллятов смолы // Химия твердого топлива. – 2005. – №3. – С.67-70
5. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Углубленная переработка угля и тяжелых нефтяных остатков // Российский химический журнал. – 1994. – Т. 38, №5. – С.100-104
6. Сливкин Л.Г., Ищенко Е.Д., Алиев Р.Р. и др. // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. – 2004. – № 2. – С. 35.
7. Кричко А.А., Скворцов Д.В., Советова Л.С., Титова Т.А., Филиппов Б.С. Применение гидрогенизационных процессов в технологии переработки коксохимических продуктов // Тр. ИГИ. – М: Изд-во ИОТТ, 1970. – Т. 25, №1. – С.169-174.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ПРОДУКТОВ ОЖИЖЕНИЯ УГЛЯ МАМЫТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ж.К. Каирбеков², С.М. Суймбаева¹, М. Манапов¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

²ДГП НИИ Новых Химических Технологий и Материалов, Алматы

saltanat_suimbayeva@mail.ru

Твердые горючие топлива – основной потенциальный источник сырья для обеспечения народного хозяйства Казахстана органическим топливом и сырьем химической и других отраслей промышленности. В настоящее время в ряде зарубежных стран созданы опытные и опытно-промышленные установки по получению синтетического жидкого топлива из углей [1]. Значительное внимание уделяется вопросам получения из продуктов ожижения угля компонентов бензина, дизельного топлива [2,3].

В НИИ Новых химических технологий и материалов разработана технология жидкофазной гидрогенизации угля [4,5,6] в смеси с «собственным» пастообразователем (1:1) в присутствии активных катализаторов, под давлением водорода 6 МПа при 400-420 °С. В процессе можно получить компонент высокооктанового автомобильного бензина, авиакеросин, дизельное и газотурбинное топлива, а также ценные химические продукты (фенолы C₆-C₈, азотистые основания, непредельные соединения и др.). Угольные дистилляты с температурой кипения до 400 °С, полученные при жидкофазной гидрогенизации угля, содержат в своем составе значительные количества сернистых (S=0,4-0,8 %), азотистых (N=0,2-0,5 %), кислородных (O=1,5-2,0 %) и непредельных (20-25 %) соединений.

Дистиллятные фракции жидких продуктов гидрогенизации угля ввиду содержания значительных количеств сернистых, азотистых, кислородных и непредельных соединений не могут быть непосредственно применены в качестве товарных топлив. Для получения малосернистого стабильного моторного горючего с высоким октановым и цетановым числами это сырье необходимо подвергать переработке с применением процессов гидроочистки.

В публикуемой работе приведены результаты гидроочистки фракции жидкофазного гидрогенизата бурого угля Мамытского месторождения с т. кип. до 360 °С с целью получения компонентов автомобильного бензина.

В качестве исходного сырья применяли свежи перегонные угольные дистилляты с т. кип. до 360 °С, полученные при гидрогенизации бурого Мамытского угля под давлением 6,0 МПа.

Бурый уголь Мамытского месторождения имел следующие характеристики: W^r-9,00 %, A^C-11,31 %, A⁰-10,31 %, V^{daf}-34,82 %, C^{daf}-73,06 %, H^{daf}-4,71 %, S^d-0,34 %, Q^A_B-29,2 кДж/моль, Qⁱ_i-28,0 кДж/моль, Qⁱ_H-26,8 кДж/моль, C:H-15,5.

Процесс гидрирования проводили на Мо-содержащих катализаторах, нанесенных на поверхность скелетного никеля (Ni-Ренея). Катализаторы были получены методом пропитки растворами солью молибдена (NH₄)₆·Mo₇O₂₄·4H₂O поверхности Ni-Ренея. Скелетный никель был получен из Ni-Al (1:1) сплава путем обработки 20 %-ным раствором NaOH при температуре кипящей водяной бани.

В дальнейшем был проведен процесс гидрирования дистиллятных продуктов, полученных путем ожижения угля на нанесенных Mo/Ni-Re катализаторах в условиях лабораторной проточной установки под давлением водорода.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что катализатор Mo/Ni-Re активизирует реакции гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений при 420 °С, 6,0 МПа. При этом содержание фенолов уменьшается с 6,6 % до нуля. Содержание (%) азотистых оснований в гидрогенизате по сравнению с сырьем уменьшается с 3,3 до 0,5, а содержание серы уменьшается с 0,74 до 0,05 %, азота с 0,47 до 0,01 %. Наибольшая гидроочистка угольного дистиллята идет на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе.

Таким образом, в результате показана принципиальная возможность гидрогенизации фракции с т. кип. до 360 °С, полученной из дистиллятов Мамытского угля в мягких условиях на Мо катализаторе, нанесенном на скелетный никель.

Хроматографическим методом был исследован индивидуальный и групповой углеводородный состав бензиновой фракции.

По данным газохроматографического анализа в бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией угольных дистиллятов на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе, отмечены очень сильные изменения состава по сравнению с бензиновой фракцией, полученной ожижением угля на цеолите.

При расшифровке хроматограммы бензиновой фракции обнаружены 10 парафиновых, 59 изопарафиновых, 47 ароматических, 37 нафтеновых, 45 олефиновых и 16 циклоолефиновых углеводородов.

В соответствии с полученными результатами доли парафиновых углеводородов снижаются от 35,8 % до 20,7 %. Следует отметить уменьшение количества гептана (от 5,25 до 3,21 %), октана (от 7,47 до 4,32 %), нонана (от 7,57 до 0,35 %), декана (от 7,60 до 1,71 %) и ундекана (от 5,97 до 0,88 %).

В гидрированном бензине были отмечены значительные изменения количества изопарафиновых углеводородов. Если в составе бензиновой фракции, полученной ожижением угля на катализаторе цеолит, было 16,5 % изопарафиновых углеводородов, то в гидрированном бензине оно составило 30,1 %. Содержание некоторых изопарафиновых углеводородов увеличилось в 2-5 раза. Количество 2,4-диметилпентана в присутствии Mo/Ni-Re катализатора составляет 1,32 %, в исходном бензине – 0,027 %, содержание 3-метилпентана после гидрирования составило 2,78 %, а в исходном бензине лишь 0,76. По сравнению с октановым числом исходного бензина (69,4) октановое число гидрированного на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе бензина увеличилось до 72,7. Если в составе бензина, полученного ожижением угля в присутствии цеолита, содержание ароматических углеводородов составило 25,0 %, то на 5 % Mo /Ni-Re катализаторе оно уменьшилось до 21,8 %. Содержание бензола на нанесенном катализаторе уменьшалось. В составе бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией угля на цеолите, его было 0,48 %, а на нанесенном Mo/Ni-Re катализаторе его содержание составило 0,24 %. Полученные данные удовлетворяют современным требованиям к качеству моторных топлив.

В гидрированном бензине также обнаружены олефиновые, циклоолефиновые и диеновые углеводороды. Количество олефиновых углеводородов уменьшилось от 8,3 до 4,3 %. Если в составе бензина, полученного ожижением угля в присутствии цеолита, обнаружен 2,4-диметилпентен-1, гексен-2 транс, 4-метилоктен, нонен-3 транс, 6-додекен, то в составе гидрированного бензина они отсутствуют. Содержание циклоолефинов в гидрированном бензине намного больше, чем в составе исходного бензина.

Таким образом, в результате проведенного процесса гидрирования дистиллятных продуктов, полученных после ожижения угля, на нанесенных Mo /Ni-Re катализаторах, впервые показана принципиальная возможность гидрирования бензиновой фракции, полученной из дистиллятов Мамытского угля на Mo катализаторе, нанесенном на скелетный никель. Наибольшая гидроочистка угольного дистиллята идет на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе.

Литература

1. Под общей редакцией В.М.Щадова / Составили: Г.С.Головин, А.С.Малолетнев. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. Каталог-справочник. // М.: НТК «Трек». - 2007. - С.292.
2. Печуро Н.С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа.// М.: Химия.- 1986.- С. 460-465.
3. Еремина А.О., Кричко А.А., Юлин М.К. Получение дизельного топлива из бурого угля Канско-Ачинского бассейна. // ХТТ. - 1986. - №1. - С.73 - 81.
4. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля. // Алматы.: Изд-во “Білім”. - 2013. – С. 496.
5. Каирбеков Ж.К., Токтамысов М.Т., Жалгасулы Н., Ешова Ж.Т. Комплексная переработка бурых углей Центрального Казахстана. // Алматы.: Қазақ Университеті. - 2014. – С. 278.
6. Ж.К.Каирбеков, Е.К.Аубакиров, Ж.К.Мылтыкбаева, Н.Т.Смагулова. Комплексная переработка бурых углей Восточного Казахстана: // Алматы: Қазақ Университеті - 2017. – С. 369.

ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И ГЕКСИНА-2 НА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ж.К. Кайырбеков, Б.С. Кубенова, Ш. Сариева

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан
kubenovabota@mail.ru

Весьма эффективными с промышленной точки зрения признаны многокомпонентные скелетные никелевые катализаторы, успешно используемые в различных гидрогенизационных процессах. Это обусловлено 1)высокой активностью и селективностью, 2) простотой приготовления и регенерации, 3)стабильностью в работе, устойчивостью к отравлению. Интенсивными исследованиями последних лет показано, что модифицирование скелетного никеля различными металлами позволяет в широком диапазоне регулировать свойства катализатора.

Легирование никель-алюминиевых сплавов добавками различных (s-, p-, d- и f-) металлов позволяет регулировать активность, стабильность и специфичность действия получаемых из них скелетных катализаторов в реакциях гидрирования органических соединений. Для конкретного каталитического процесса гидрогенизации оптимальным является введение добавок в определенном соотношении Ni:Al:Me.

В данной работе исследованы каталитическая активность многокомпонентных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования фенилацетилена и гексина-2.

Активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов при гидрировании фенилацетилена (таблица 1) зависит от природы модифицирующих добавок. Введение в сплав Ta, Zr, Cu, Mo-Cu, Ti и Ag приводит к повышению активности скелетного никеля ($W_{C=C} = 82-133 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$). Добавки Zr, Mn и Fe уменьшают ее ($W_{C=C}=25-56 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$). Cr, Pd, Sn и Ti-Cu не оказывают значительного влияния на активность катализатора ($W_{C=C}= 67-72 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$).

Введение большинства модифицирующих добавок связано с ростом селективности за исключением Cr, Mn и Ti-Cu ($K_s=0,81-0,84$, $W_{C=C}/W_{C=C}=1,2-1,4$). Наибольший эффект приходится на Pb, Bi, Zn, Cu, Sn, Ta, Pd, Mo-Cu и Mo-Cr ($K_s=0,88-0,91$, $W_{C=C}/W_{C=C} = 1,5-2,4$). Смещение потенциала $\Delta E_{C=C}$ в зависимости от природы добавки колеблется в пределах 160-360 мВ. На катализаторах, модифицированных Cu Zn, $\Delta E_{C=C}$ составляет 160-180 мВ, в то время, как Mo, Ti и Pd увеличивают прочность адсорбции ($\Delta E=350-360 \text{ мВ}$).

Гидрирование фенилацетилена в гексане протекает с меньшей скоростью и селективностью, нежели в этаноле.

Гексин-2 на никеле Ренея гидрируется селективно и стереоспецифично, с образованием преимущественно цис-гексена-2.

Потенциометрические данные свидетельствует о прочной адсорбции гексина-2 на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах ($\Delta E=230-310 \text{ мВ}$), за исключением Ni-Cu катализаторов ($\Delta E=170-190 \text{ мВ}$). Металлы Zn, Pb, Cu, Ta, Bi, Mo-Cu, Ag и Ti-Mo являются эффективными добавками, увеличивающими активность катализатора в 1,3-2,8 раза ($W_{C=C}=132-283 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$)/ Ti,Zr и Cr-Cu почти не изменяют ее ($W_{C=C}=94-113 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$), в то время, как Mn и Fe оказывают негативное влияние ($W_{C=C}=94-113 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$). Природа модифицирующих добавок существенно сказывается как на селективности ($K_s=0,89-0,97$ в зависимости от природы элемента), так и не изомеризирующей способности катализатора (цис-гексен-2/транс-гексен-2=16-25).

Таблица 1 - Гидрирование фенилацетилена и гексина-2 на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах

Состав сплава	Содержание Ni-Al-Me масс. %	фенилацетилен				гексин-2		
		этанол				этанол		
		W C≡C	W C=C	ΔE _{нач.}	K _s	W C≡C	ΔE _{нач.}	K _s
Ni-Al	50-50	68	82	330	0,82	107	270	0,91
Ni-Al-Cu	40-55-5	100	210	180	0,89	140	190	0,96
Ni-Al-Cu	30-60-10	100	240	160	0,89	209	170	0,97
Ni-Al-Ag	48-50-2	82	130	310	0,88	137	280	0,93
Ni-Al-Zn	43-44-13	117	258	170	0,89	160	200	0,96
Ni-Al-Zn	28-36-36	126	290	160	0,90	283	200	0,96
Ni-Al-Ti	47-50-3	97	134	350	0,87	110	310	0,94
Ni-Al-Zr	45-50-5	56	89	300	0,86	94	260	0,90
Ni-Al-Sn	45-50-5	67	95	340	0,89	97	280	0,93
Ni-Al-Pb	40-50-10	63	156	260	0,91	200	230	0,96
Ni-Al-Ta	45-50-5	133	222	330	0,89	189	290	0,95
Ni-Al-Bi	45-50-5	69	128	320	0,90	175	250	0,95
Ni-Al-Cr	47-50-3	70	84	290	0,84	116	300	0,95
Ni-Al-Mo	45-50-5	69	111	350	0,85	118	280	0,91
Ni-Al-Mn	40-50-10	34	50	290	0,83	58	310	0,89
Ni-Al-Fe	45-50-5	25	47	260	0,85	60	280	0,91
Ni-Al-Pd	48-50-2	68	89	360	0,88	90	300	0,93
Ni-Al-Ti-Mo	44-50-3-3	72	100	290	0,87	132	260	0,90
Ni-Al-Mo-Cr	44-50-3-3	75	112	280	0,88	92	270	0,92
Ni-Al-Cr-Cu	42-50-3-5	95	160	310	0,88	152	290	0,96
Ni-Al-Ti-Cu	42-50-3-5	69	110	270	0,86	113	250	0,92
Ni-Al-Ti-Cu	42-50-3-5	72	83	330	0,81	75	280	0,90

W - активность катализатора, см³/мин·г Ni

ΔE_{нач.} - начальное смещение потенциала катализатора, мВ

K_s- коэффициент селективности.

Таким образом, активность, селективность и изомеризирующая способность модифицированных скелетных никелевых катализаторов, полученных из Ni-Al-Me и Ni-Al-Me₁-Me₂ сплавов (где Me-Cu, Ag, Zn, Ti, Zr, Sn, Pb, Ta, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe и Pd), в реакциях гидрирования фенилацетилена, гексина-2, цикlopentадиена, пиперилена, изопрена и гексена-1 существенно зависят от природы добавок, вводимых в Ni-Al сплав.

В реакциях гидрирования гексина-2 многокомпонентные скелетные никелевые катализаторы проявляют высокую стереоспецифичность. Отношение выходов цис-гексен-2/транс-гексен-2 составляет 16-25 в зависимости от природы модифицирующей добавки.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО И ЖИВОТНОГО СЫРЬЯ

С.Р. Конуспаев

*КазНУ им. аль-Фараби, г.Алматы,
srkonuspayev@mail.ru*

Разработка новых активных и селективных катализаторов является единственным методом повышения производительности труда и интенсификации химического производства при переработке углеводородного сырья. Если в начале 21 века доля каталитических процессов в промышленности составляла 80 %, то к настоящему она возросла до 90 %, поэтому будущие специалисты в области химической технологии знаниями в области катализа. Основные реакции превращений углеводородного сырья давно известны.

Первый цикл наших работ посвящен созданию катализаторов и технологий получения синтетических базовых смазочных масел из твердых парафинов. Твердые парафины образуются как побочный продукт при производстве зимнего дизельного топлива. Синтетические базовые смазочные масла состоят на 2/3 из алкилнафтяных соединений и 1/3 поли- α -олефиновых масел. Из парафинов на первой стадии необходимо получить длинноцепные α -олефины, затем ароматические соединения алкилировать этими олефинами и последняя стадия прогидрировать ароматическое кольцо с получением алкилнафтяных углеводородов. Для получения полиолефиновых масел необходимо получить олигомеры длинноцепных α -олефинов, а затем прогидрировать полученный олигомер. Нами разработаны катализаторы крекинга парафинов в длинноцепные α -олефины на базе природных цеолитов Шанканайского месторождения, а также вольфрамовых и молибденовых гетерополикислот 12 ряда, нанесенных на различные носители.

Второй цикл работ посвящен переработке попутных газов нефтедобычи. До настоящего времени на нефтепромыслах попутные газы сжигаются на факелах, нанося огромный ущерб окружающей среде. Кроме углекислого газа, на который установлен определенный предел выброса по международным квотам, есть сероводород, который превращается в сернистый газ и выпадает в виде кислых дождей и другие вредные примеси. Для создания новых катализаторов и технологий переработки смеси легких алканов, нами использованы достижения неравновесной термодинамики. Гидрирование и дегидрирование являются прямой и обратной реакцией. Катализаторы гидрирования при высоких температурах ведут реакцию дегидрирования. Если конверсия смеси легких при 400°C и атмосферном давлении составляет 2 %, то введение в систему вместе с газом водорода увеличивают конверсию до 4 %, а введение в системы воды и водорода, которые не входят в состав конечных продуктов, то конверсия образования олефинов возрастает до 18 %. Эти результаты получены на 3 % Rh/ γ -Al₂O₃. Видимо, это один из путей создания новых катализаторов и технологий переработки смеси легких алканов, каковыми являются попутные газы нефтедобычи и жирные газы нефтепереработки.

Третий цикл наших работ создание катализаторов селективного гидрирования бензола в присутствии других ароматических соединений. По стандартам Евро, последовательно принимаемым в Казахстане, содержание бензола в бензине не должно превышать 1 %. Это вызвано тем, что при неполном сгорании бензина, содержащего бензол, в выхлопных газах образуется сильнейший канцероген бензопирен. Нами разработаны селективные катализаторы гидрирования бензола нанесением родия на различные носители с высокой удельной поверхностью. Так 3 % родий, нанесенный КАУ, БАУ, сибунит, сираль проводит исчерпывающе селективное гидрирование малых количеств бензола в присутствии толуола, ксилола и кумола.

Четвертый цикл наших работ выделение шерстного жира из промывных вод шерсти. Казахстан исторически овцеводческая держава, однако после мойки шерсти шерстный жир из промывных вод не выделяется, а сливается в канализацию или окружающую среду. Потери Казахстана по минимальным ценам на ланолин, который производится из шерстного жира, составляет более 25 млн. долларов США в год. Нами разработана технология и построена установка, которая позволяет количественно извлечь шерстный жир, а очищенную воду вернуть для

повторного использования для мойки шерсти. Эти результаты доложены на 2 съезде овцеводов Казахстана 28 августа этого года.

По каждому из этих циклов представлены секционные доклады наших сотрудников, докторантов и магистрантов.

ҰЗЫНТІЗБЕКТІ α -ОЛЕФИНДЕР АЛУ ҮШІН ШАНҚАНАЙ КЕН ОРНЫНЫҢ ТАБИҒИ ЦЕОЛИТІ НЕГІЗІНДЕГІ КРЕКИНГ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

Л.У. Кребаева, Ж.Д. Алгабас, С.Р. Конуспаев

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қаласы

E-mail: zhannur.algabas@bk.ru

Ұзынтізбекті α -олефиндер негізгі майлар, депрессорлық қоспалар, флотореагенттер және басқада халық шаруашылығы үшін маңызды заттар алу үшін аралық қосылыстар болып табылады. Осы қосылыстардың маңыздылық түріне байланысты « α -олефиндер» сауда маркасы пайда болды. Оларды алу әдістерінің ең қарапайымы және қол жетімдісі көмірсутекті шикізатты крекингілеу, бұл әдіспен алынған өнімдердің 50 % олефиндер. Шикізат ретінде парафиндер (газ), вакуумдық газойль және мұнай өндеудің басқа да ауыр фракциялары қолданылады.

Зерттеу объектісі ретінде Шанқанай кен орнының табиғи цеолиті алынды, негізгі жыныс түзуші минералы термотұрақты клиноптилолит, жыныстағы оның үлесі 84% мас. Модифицирленген формасын алу мақсатында оларға қышқылдық белсендіру әдістемесі қолданылды.

Шанқанай табиғи цеолитінің қышқылға тұрақтылығы технологиялық қолдануда ерекше мәнге ие, өйткені қышқылдық белсендірілген клиноптилолиттің әртүрлі үлгілерінің кристалдығын сақтау жағдайларын зерттеу, каталитикалық крекингте негізгі рөл атқаратын қышқылдық қасиеттері бар үлгілерді декатиондау және деалюминирлеу дәрежесінде аралық қосылыстар алуға негіз жасауға мүмкіндік береді.

Алдыңғы авторлар ұсынған Шанқанай табиғи цеолитінің модификациясына жаңа өзгеше тәсіл жүзеге асырылды. Дайындалған катализаторлардың белсенділігі вакуумдық газойлді крекинглеу кезінде сыналды. Шикізат ретінде Шымкент МӨЗ ЖШС «ПетроКазахстанОйлПродактс» вакуумдық газойлі қолданылды, қайнау температурасы 620⁰С, тығыздығы 0,89 г/см³ және жалпы күкірт мөлшері 0,5масс. %.

Катализаторлар белсенділігін ASTM D 3907-03 стандарты бойынша МАК-10 крекинг құрылғысында микросфералық катализаторларының белсенділігін анықтау қарастырылды. Стандартқа сәйкес белсенділік 200⁰С қайнау нүктесіндегі сұйық өнімнің шығымымен бағаланды. Сонымен қатар, МАК-10 зерттеу режимінде Шанқанай табиғи модифицирленген цеолитінің белсенділігінің пайда болуының оңтайлы жағдайларын таңдау үшін тәжірбиелер сериясы жүргізілді. Тиімді катализаторлар жасау және зерттеудің бағыттары анықталды.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТАНДАРТНЫХ МЕТОДИК, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ

С.К. Мырзалиева, Ж.Т. Багашарова, Ш.К. Акильбекова, Д.Т. Балпанова

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»

Казахский национальный медицинский университет имени С.Д. Асфендиярова

Состав сточных вод изменяется значительно с течением времени, поэтому для получения достоверных данных при отборе проб необходимо проводить исследование в кратчайшие сроки, что возможно только при использовании экспресс-анализов.

Определение нефтепродуктов в поверхностных водах и питьевой воде проводятся современными инструментальными методами физико – химического анализа.

- 1) Гравиметрическое определение
- 2) Люминесцентно-хроматографическое определение
- 3) Спектрофотометрические определение в инфракрасной области спектра
- 4) Унифицированная методика определения нефтепродуктов в питьевой воде
- 5) Газохроматографическая методика определения нефтепродуктов в природных и сточных водах

Подобраны методики количественного химического анализа вод, включенные в перечень методик в Государственный реестр методик химического анализа.

Хроматографические методы анализа в настоящее время являются одним из наиболее часто используемых методов при оперативном контроле за содержанием нефтяных углеводородов в воде. Методики определения нефтепродуктов в воде, основанные на гравиметрии, флуориметрии и ИК-спектроскопии, позволяют получить информацию о суммарном содержании в воде неполярных и малополярных углеводородов нефтяного происхождения. Однако с их помощью нельзя установить состав этих нефтепродуктов, т.е. идентифицировать индивидуальные углеводороды. Такую задачу можно решить с помощью газовой хроматографии, и тогда, зная углеводородный состав смеси нефтепродуктов, можно сказать, к каким именно нефтепродуктам (бензин, керосин, дизельное топливо и т.п.) относится данное загрязнение. А это прямой путь к источнику загрязнения, который легко выявить на основании результатов исследования воды, загрязненной вполне конкретным видом топлива или смесью различных нефтепродуктов (бензин и мазут, керосин и смазочные масла, дизельное топливо и др.) [1-3].

Методы ГХ и ХМС позволяют определять ряд индивидуальных соединений в пробе НП. В случае сравнительно легких фракций нефти и НП (примерно до C-12) этими методами можно почти полностью охарактеризовать индивидуальный состав смесей. В случае более тяжелых дистиллятов отдельные хроматографические пики соответствуют в основном n-алканам и некоторым изоалканам. Остальные нефтяные углеводороды элюируются в форме размытого пика, образованного суммой неразделенных органических соединений. Селективные ионные масс-хроматограммы, построенные по характеристическим ионам различных классов соединений, позволяют выделить ряд циклоалканов, ароматических углеводородов, насыщенных и ароматических серосодержащих соединений.

Для проведения идентификации углеводородов была предварительно составлена картотека классификации различных нефтепродуктов. С этой целью анализировали образцы НП, производимых нефтеперерабатывающим заводом, а также используемых в автохозяйствах г. Алматы. В результате было установлено, что бензиновые фракции охватывают диапазон n-парафинов C₅-C₁₂, осветительный керосин – C₈-C₁₆, дизельное топливо – C₈-C₂₅ (зимнее) и C₉-C₂₇ (летнее); состав различных марок минеральных масел и консистентных смазок соответствует n-парафинам C₁₆-C₄₀, C₂₀-C₃₇ и C₂₆-C₃₃, а топочных мазутов – C₁₄-C₃₈ ит.д.

Если экстаркт содержит несколько нефтяных фракций, то градуировочную зависимость строят для каждой из них. Для большинства НП эти зависимости носят линейный характер, однако для некоторых типов минеральных масел и консистентных смазок, регистрация которых на

хроматограмме сопровождается значительным дрейфом нулевой линии, такие графики криволинейны.

Установлено, что максимальные потери НП в процессе их определения в воде связаны со стадией концентрирования экстрактов упариванием. К недостаткам методики, включающей концентрирование, также следует отнести значительные изменения углеводородного состава летучих НП, что может повлиять на качество (надежность) идентификации индивидуальных нефтяных углеводородов. Поэтому в ряде случаев, в частности, для интенсивно загрязненных вод, целесообразно использовать методику, исключаящую стадию концентрирования.

Литература

1. Сотсков Ю.П. Хромченко Я.Л. и др. Стандарты и качество., 1999, №5, с.43-46
2. Перечень методик, внесенных в Государственный реестр РФ методик количественного химического анализа. В четырех частях., М., ГУАК, 1998.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной воды., М., 2012г.

ЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБЕНИЗИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

С.К. Мырзалиева, Ж.Т. Багашарова, Ш.К. Акильбекова

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»

Современные требования к качеству воды питьевого и хозяйственно-бытового назначения по содержанию нефтепродуктов диктует необходимость удаления нефтяных загрязнений из поверхностных и сточных вод, которые подлежат повторному использованию или сливу в природные водоемы.

Предлагаемая технология очистки сточных вод от нефтяных загрязнений с использованием сорбентов природного происхождения, позволяет получить максимальный эффект на стадии доочистки, что обеспечивает возможность оборотного водоснабжения. Ее сущность заключается в применении метода очистки сточных вод, сочетающего традиционный реагентный способ очистки с сорбционными методами. В качестве сорбентов использованы модифицированные природные сорбенты.

Метод очистки обладает по сравнению с существующими следующими преимуществами:

- возможность регенерации сорбента, что позволяет отработанные адсорбенты заново использовать в процессе очистки или утилизировать;
- низкая стоимость получения и использования сорбента, т.к. используется вторичное растительное сырье;
- экологическая безопасность процесса очистки, ее экономичность и простота реализации.

Мировой опыт показывает, что сорбционный метод очистки воды является наиболее экологически безопасным и экономически целесообразным. При выборе сорбционного материала большое внимание уделяется его сорбционным характеристикам, а также стоимости изготовления и доступности сырьевой базы. Кроме того, выбор того или иного сорбента зависит от различных факторов, таких как: требование к качеству очистки, состояния загрязняющих веществ, этап очистки и других.

Сегодня в мировой практике все чаще применяются материалы, способные поглощать и удерживать на своей поверхности нефть. Эти материалы можно классифицировать:

- по материалу аппретируемой подложки – минеральные и органические;
- по типу сорбента - природные и синтетические;
- по гидродинамическим свойствам – на тонущие с поглощенной нефтью и плавающие на поверхности воды;
- по состоянию поверхности – естественные и модифицированные.

Перспективные нефтесорбенты должны обладать высокой нефтеемкостью (плавучестью), низким водопоглощением и высокопористой поверхностью. Главным требованием, предъявляемым к материалам, сорбирующим углеводороды нефти, является наличие у материала высокоразвитой пористой структуры с гидрофобной поверхностью [1-3].

Были исследованы углеродные материалы на основе растительных отходов, таких как кукурузные початки, жмых подсолнечника, шелуха гречки, скорлупа грецкого ореха, древесные опилки, отходы зерна, активированный уголь, березовый уголь. Хотя растительные отходы относятся к вторичным материальным ресурсам, но по сравнению с другими видами отходов, примечательным является то, что их запасы постоянно пополняются. Подготовку сорбента проводили по упрощенной классической технологии, включающей карбонизацию и активацию. Гранулирование углей осуществляли наиболее простым методом измельчения с последующим отсеиванием пылевых фракций. Процесс карбонизации образцов проводился в изотермических условиях.

Исследованы сорбенты обладающие гидрофобными свойствами. С величиной водопоглощения (способность материала впитывать и удерживать в порах воду) непосредственно связан такой важный показатель для нефтесорбентов, как плавучесть, т.е. способность материала

находиться на поверхности воды в течении определенного времени. Плавуность углеродных материалов высокая и составляет 93-98% (в течение пяти суток испытаний не произошло их оседания на дно). Столь высокая плавуность связана с высокой гидрофобностью поверхности сорбентов, а также морфологией (воздух, содержащийся в порах этого материала не вытесняется водой).

Нефтепоглощающая способность растительных отходов является главным критерием, который следует учитывать при производстве того или иного вида сорбента, поскольку нефтеемкость сорбента зависит от изначальной нефтеемкости чистого сорбента. Нефтеемкость – показатель эффективности работы сорбента по поглощению нефти. В качестве модельной системы использована нефть Амангельдинского газонефтеперерабатывающего завода, находящегося в Жамбылской области.

Предложены новые технические решения с целью усовершенствования сорбционных методов с использованием природных сорбентов, которые в настоящее время являются наиболее эффективными для глубокой очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов.

Литература

1. Ревель П. Среда нашего обитания. Загрязнение воды и воздуха. М.-1995г.-с.23-27
2. Кузнецов А.Е. и др Прикладная экобиотехнология -2-е издание –М,2019г –с.111-113
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной воды. М.-2012 г.

ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА БЕНЗИН АЛУ ҮШІН Rh/SIRAL-40 КАТАЛИЗАТОРЫ ҚАТЫСЫНДА БЕНЗОЛДЫ ГИДРЛЕУ

Ә. Нұрлан¹, М. Шаймардан², С.Р. Конуспаев¹

¹Әль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы;

²Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Ұниверситеті, Астана;

srkonuspayev@mail.ru

Бензолды селективті гидрлеудің жаңа катализаторларын жасаудың маңыздылығы бүгінгі күнде экологиялық таза бензин алу үшін арта түсуде. Өндірісте бензинді риформинг үрдісінен өткізген соң пайда болатын ароматты қосылыстардың мөлшері 50 % -ға жетеді, оның 10 % мөлшерін бензол құрайды. Бензин автомобиль моторларында толық жанбағанда, оның құрамындағы бензолдан қатерлі ісік тудыратын зат бензопирен түзіліп қалдық газдармен бірге бөлініп шығады. Сол себепті, Еуро стандарты бойынша бензиннің құрамындағы бензолдың мөлшері 1 % -дан аспауы керек деген талап қойылған. Бензолдың аз мөлшерін жоюдың тиімді әдістерінің бірі бензолды селективті гидрлеп циклогексанға айналдыру болып табылады. Қазіргі кезде, басқа ароматты қосылыстардың (толуол, ксилол, кумол т.б.) қатысында бензолды селективті гидрлейтін катализаторлар жасау зерттеушілердің назарын аударып отыр. Бензолды бензиннің құрамынан толық жоюдың тиімді әдісі оны гидрлеп, экологиялық таза зат циклогексанға айналдыру екендігі, және гидрлеуге ең белсенді метал платина тобындағы родий екендігі белгілі [1].

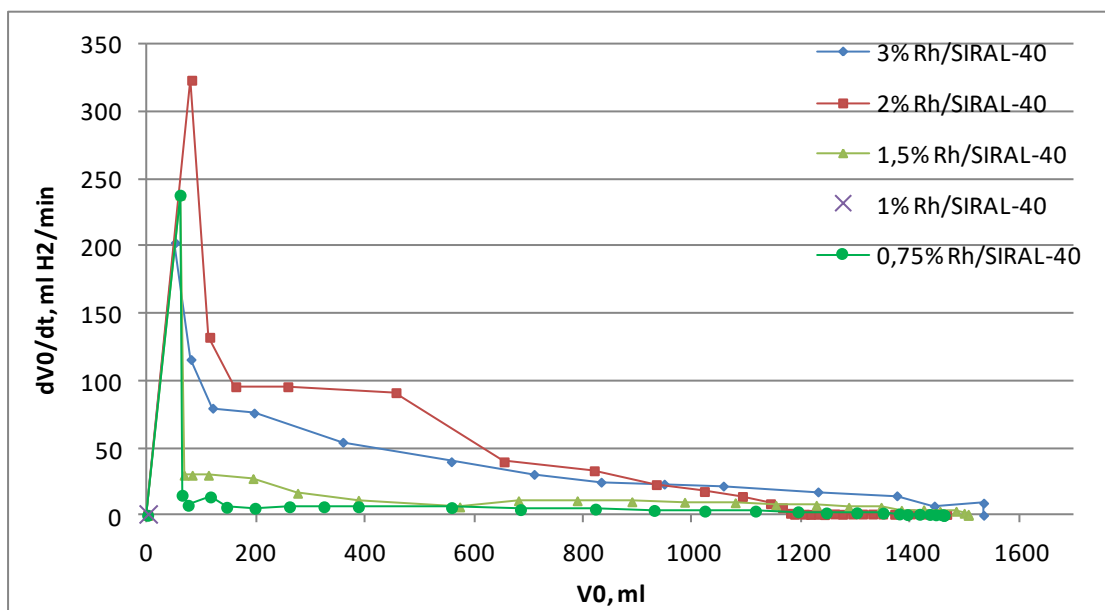
Осыған дейінгі зерттеу жұмыстарымызда [2-4], родий сибунит, жеміс сүйегінен белсендірілген көмір (КАУ) және қайың ағашынан белсендірілген көмір (БАУ) қатарлы беті дамытылған көмір тасымалдағыштарына отырғызылып, селективті катализаторлар дайындалған. Сондай-ақ, катализатордың белсенділігін жоғарылататын модификатор парамолибдат аммоний таңдалып алынған.

Бензолды гидрлеуге селективті катализатор дайындауда қолданылатын тасымалдағыштардың аясын кеңіту мақсатында, бұл жұмысымызда тасымалдағыш ретінде Францияның Лион-1 университетінің катализ және қоршаған ортаны қорғау университетінде дайындалған аморфты алюмосиликат сираль-40 қолданылды.

Сираль-4 аморфты алюмосиликат сериясының сауда белгілерінің бірі. Мұнда $Al_2O_3:SiO_2 = 60:40$, алюминий тотығы мен кремний тотығының жалпы мөлшері 75 % құрайды. БЭТ әдісімен анықталған беттік ауданы $500 \text{ м}^2/\text{г}$, кеуектерінің көлемі $0,90 \text{ см}^3/\text{г}$. Синтетикалық аморфты алюмосиликаттардың ішінде сираль-40 беттік ауданы мен қышқылдығы ең жоғары тасымалдағыш.

Катализатор ылғал сиымдылығы бойынша сіңіру әдісімен дайындалды. Гидрлеу реакциясы жоғары қысымды кинетикалық қондырғыда жүргізілді. Қондырғы реакция барысындағы сутектің жұтылу мөлшерін өлшеуге, кезкелген уақытта сынама алуға, сондай-ақ, тұрақты температура мен қысымды сақтауға мүмкіндік береді. Реакция араластырғышпен жабдықталған автоклавта жүреді. Белсенді металды отырғызудан бұрын, сираль-40 тасымалдағышы 550°C температурада 3 сағат бойы инертті ортада белсендірілді.

Катализатордың оңтайлы мөлшерін табу үшін родий әртүрлі пайыздық өлшемде дайындалды, яғни, 3 % Rh/SIRAL-40, 2 % Rh/SIRAL-40, 1,5 % Rh/SIRAL-40, 1 % Rh/SIRAL-40 және 0,75 % Rh/SIRAL-40. Дайындалған катализаторлармен бензолды гидрлеудің жылдамдығы анықталды (1-сурет). Мұнда 2 % Rh/SIRAL-40 ең жоғарғы жылдамдық көрсетті.



1-Сурет. 1 – 3 % Rh/SIRAL-40; 2 – 2 % Rh/SIRAL-40; 3 – 1,5 % Rh/SIRAL-40; 4 – 1 % Rh/SIRAL-40; 5 – 0,75 % Rh/SIRAL-40 катализаторларында, 40 атм және 80°C және этанолда бензолды гидрлеудің кинетикалық қисығы.

Бензол мен толуолдың гидрлену жылдамды 3 % Rh/SIRAL-40 катализаторы қатысында салыстырылды, нәтижесінде бензолды гидрлеудің селективтілігі 93,7 %. Сондай-ақ, родийдің пайыздық құрамы 3% -дан 0,75 % аралығында төмендеткенде, селективтілік 93,7 пайыздан 66,7 пайызға дейін төмендеді.

Әдебиеттер

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. «Наука» КазССР, Алматы, 1979. 364с.
2. Конуспаев С.Р., Шаймардан М., Нурбаева Д.Р., Ауезов А.Б., Боронин А.И. Родиевые катализаторы гидрирования бензола и его гомологов в различных растворителях. Нефтехимия, 2010, том.50, № 1, с. 48–51.
3. А.С. 68830. РК. Способ гидрирования бензола и катализатор для его существования. / Конуспаев С.Р., Шаймардан М., Ауезов А.Б. и др. Опубл.16.08.2010, Бюл. №8.
4. Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Досмагамбетова И.Б., Тлеугабылова Д.Б., Шаймардан М., Шыныбеков Е.А. Новые катализаторы и условия для переработки углеводородного сырья. V Рос. конф. Актуальные проблемы нефтехимии. г. Звенигород. с.70–71.

ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ТЕРМОАДСОРБЦИОННОЙ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ ГУДРОНА

Ш.А. Отеули^{1,2}, Г.К. Малдыбаев^{2,3}, С.Б. Нуржанова^{2,3}, Е.К. Онгарбаев^{1,2}, Quan Shi⁴

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби,

²Институт проблем горения, ³ТОО «Enertek», Алматы, Казахстан

⁴China University of Petroleum, Beijing, China

Сложность использования тяжелого нефтяного сырья в нефтехимической промышленности заключается в высоком содержании асфальтенов и соединений металлов, которые приводят к ускоренной дезактивации катализаторов глубокой переработки нефти. Ванадий и другие металлы, такие как никель и железо, присутствуют в нефти и ее тяжелых остатках в виде порфириновых и асфальтеновых комплексов. В некоторых нефтях содержание ванадия может достигать 1200 ppm, а содержание порфиринов ванадия может варьироваться от 20 до 50 % от общего количества ванадия. Ванадий, присутствующий в продуктах сгорания жидкого топлива, также катализирует окисление диоксида серы до триоксида серы, что приводит к коррозии и образованию кислотных дождей.

В связи с этим, разработка процесса деме­тализации имеет большую актуальность для улучшения состава и дальнейшего использования тяжелых нефтяных остатков. При этом также научную значимость имеет установление структуры ванадийсодержащих соединений при проведении процесса деме­тализации.

В данной работе деме­тализация гудрона Павлодарского нефтехимического завода проводилась с использованием адсорбентов на основе цеолита, модифицированного 2 мас. % оксидом ванадия (V) и 10 мас. % оксидом титана (IV). Процесс проводился в стальном двухсекционном реакторе при температуре 320-360 °С и атмосферном давлении. Продолжительность эксперимента составила 3 часа, расход сырья составил 1 л/ч. В таблице 1 представлены изменения содержания металлов в составе гудрона после обработки адсорбентом при различных температурах. Как видно из табличных данных, максимальное уменьшение содержания металлов наблюдается в составе гудрона после обработки при 340 °С. При этом степень извлечения ванадия составила 16,6 %, никеля 16,2 %, железа 37,3 %, меди 56,3 %, марганца 46,9 %.

Таблица 1 - Содержание металлов в составе гудрона до и после деме­тализации цеолитом, модифицированным 2 % V₂O₅ и 10 % TiO₂

Образец	V, мг/кг	Ni, мг/кг	Fe, мг/кг	Cu, мг/кг	Mn, мг/кг
Гудрон	138,1	47,54	20,63	4,856	0,2669
Гудрон после обработки при 320°С	134,9	46,65	19,81	4,01	0,2269
Гудрон после обработки при 340°С	115,2	39,83	12,94	2,122	0,1416
Гудрон после обработки при 360°С	134,4	46,94	17,15	3,49	0,2229

Согласно результатам группового состава (таблица 2) основными составляющими исходного гудрона являются ароматические углеводороды (45,7 %), смолы (20,5 %) и асфальтены (27,2 %). После деме­тализации наблюдается уменьшение содержания асфальтенов на 7,5 %, незначительное изменение содержания смол и увеличение содержания насыщенных и ароматических углеводородов. Смолисто-асфальтеновая часть гудрона адсорбируется на сорбенте с частичной термической деструкцией. Максимальное изменение содержания компонентов также наблюдается при деме­тализации сорбентом при температуре 340 °С.

Таблица 2 - Групповой состав гудрона ТОО «ПНХЗ» до и после деме­тализации цеолитом, модифицированным 2 % V₂O₅ и 10 % TiO₂

Образец	Насыщенные углеводороды, %	Ароматические углеводороды, %	Смолы, %	Асфальтены, %
Гудрон	6,6	45,7	20,5	27,2
Гудрон после обработки при 320°С	7,2	47,4	19,9	25,5
Гудрон после обработки при 340°С	9,1	51,7	19,5	19,7
Гудрон после обработки при 360°С	8,8	50,4	20,4	20,4

На рисунке показаны зависимости эквивалентности двойных связей (DBE) ванадилпорфиринов от количества атомов углерода в гудроне до и после деметаллизации, полученных из масс-спектров ESI FT-ICR.

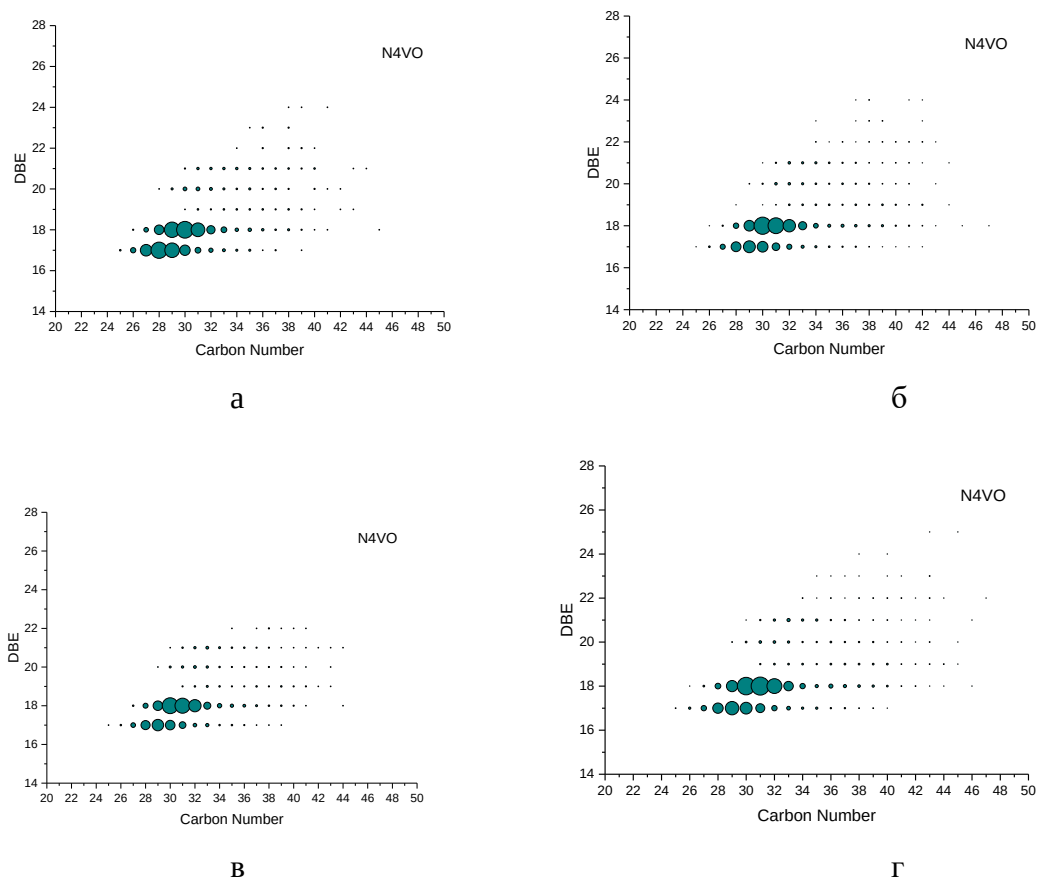


Рисунок – Зависимость DBE от количества атомов углерода ванадилпорфиринов, полученных из масс-спектров ESI FT-ICR гудрона до (а) и после деметаллизации при 320 °C (б), 340 °C (в) и 360 °C (г)

Эквивалентность двойных связей определяется как сумма количества двойных связей и ароматических колец. При этом двойная связь в ванадильной группе ($V=O$) не учитывается, для DBE рассматриваются только ковалентные двойные связи, связанные с атомами углерода. В образцах были обнаружены только алкилпорфирины, содержащие основную структуру N_4VO . Наиболее распространенными порфиринами ванадия, обнаруженными в образцах были этиопорфирины ($C_nH_{2n-28}N_4V_1O_1$, соответствующие $DBE = 17$) и дезоксофиллоэритроэтиопорфирины (ДФЭП) ($C_nH_{2n-30}N_4V_1O_1$, соответствующие $DBE = 18$). Число атомов углерода в этиопорфинах было $C_{27}-C_{33}$, с центром масс в C_{29} . У ДФЭП число атомов углерода $C_{28}-C_{34}$, с центром масс в C_{31} . В составе исходного гудрона этиопорфирины имеют $C_{26}-C_{32}$ с центром масс при C_{28} , что соответствует составу $C_{28}H_{29}N_4VO$. Филлопорфирины имеют $C_{27}-C_{33}$ с максимальным содержанием C_{30} , это соответствует формуле $C_{30}H_{31}N_4VO$.

Как видно из рисунка, образцы гудрона после деметаллизации показывают ту же картину петропорфиринов. После обработки гудрона содержание этиопорфиринов уменьшается, а их центр масс смещается. После деметаллизации при трех различных температурах этиопорфирины имеют $C_{27}-C_{32}$ с центром масс при C_{29} ($C_{29}H_{31}N_4VO$). Размер точки уменьшился по сравнению с данными для исходного гудрона.

В пробах гудрона после деметаллизации при трех температурах филлопорфирины имеют $C_{28}-C_{34}$, однако их максимальное содержание остается неизменным при C_{30} после деметаллизации при 320 и 340 °C. В то время как после обработки при 360 °C центр масс смещается в сторону увеличения числа атомов углерода C_{31} , что соответствует составу $C_{31}H_{33}N_4VO$.

Работа выполнена в рамках грантового проекта № AP05130830 «Разработка технологии деметаллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков с получением кокса».

ГЕНЕРАЦИЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ФРАКЦИЙ ЖАНАЖОЛСКОЙ НЕФТИ**А.Т.Сагинаев¹, А.К. Апендина², Е.Б. Досмурзина²**¹НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева», Атырау² Актюбинский региональный государственный университет им. К. Жубанова, Актюбе¹asaginaev@mail.ru, ²k.ajmagul@mail.ru, ²deb_1974@mail.ru,

Под алмазоподобными углеводородами (адамантаноидами) понимают соединения каркасного строения, к которым относятся адамантаны, диамантаны, триамантаны и др. Структура их молекул напоминает фрагмент кристаллической решетки алмаза, что придает им ряд уникальных свойств, в частности, высокую термическую стабильность и устойчивость в биodeградации. Единственным источником адамантаноидов являются нефть и газоконденсат.

До настоящего времени считалось, что адамантаноиды в нефтях образовались путем каталитических перегруппировок и изомеризации полициклических нафтеновых углеводородов и они присутствуют только в нефтях, генерированных глинистыми толщами, так как, глина может играть роль катализатора. Стало известно, что углеводороды каркасного строения находятся и в нефтях, генерированных карбонатными толщами, которые не обладают каталитической активностью [1, 2].

Углеводороды алмазоподобного строения являются сырьем для получения физиологически активных и лекарственных веществ, так как установлено, что биологической активностью обладает именно адамантановый каркас. Ввиду их высокой термической устойчивости их можно применить для получения термостойких, устойчивых к гидролизу, окислению и фотолизу полимерных материалов, гидравлических жидкостей, смазочных материалов, антимикробных присадок к смазочным маслам, а также компонентов реактивных топлив. Производные адамантаноидов могут быть молекулярными строительными блоками для создания объектов в нанотехнологиях [3].

Представляет интерес изучение возможность образования каркасных углеводородов из фракций выше 350 °С, не содержащих адамантаноидов в присутствии катализаторов [4].

Нами проведены исследования по лабораторному моделированию процессов образования углеводородов алмазоподобного строения путем каталитических превращений фракций нефтей, выкипающих выше 350 °С. В качестве объектов исследования был взят нефть месторождения Жанажол. От исследуемой нефти, в целях удаления адамантанов C₁₀-C₁₃ и диамантанов C₁₄-C₁₆, были отогнаны фракции с температурой кипения ниже 350 °С. Из остатков выделяли асфальтены и из деасфальтизированных высокомолекулярных фракций выделяли парафино-циклопарафиновую (ПЦП) часть и смолы. Для предотвращения термической деструкции высокомолекулярных соединений фракции отгоняли в вакууме. Из остатка выше 350 °С каждой нефти выделяли ПЦП-фракцию методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Хроматографию проводили на жидкостном хроматографе «Waters» с рефрактометрическим детектором, препаративная колонка «ENERGY ANALYSIS (NH₂)». Скорость элюента (n-гексан) – 3 мл/мин.

Насыщенные углеводороды, выкипающие >350 °С, подвергали катализу в присутствии бромистого алюминия и алюмосиликата при комнатной температуре. Продукты катализа отбирали в разное время – через 1, 6 и 12 часов. Катализат, полученный в присутствии AlBr₃, нейтрализовали 40% КОН и очищали на колонке длиной 30 см и диаметром 1 см с силикагелем марки АСК и Al₂O₃. Катализ, полученный в присутствии алюмосиликата проводили при 250 °С в течение 2 часа. Алюмосиликат предварительно активировали при температуре 400 °С в течение 5 часов. Из катализата, полученного в присутствии алюмосиликата, выделяли ПЦП-фракцию методом высокоэффективной жидкостной хроматографии по вышеуказанной методике.

ПЦП-фракции выше 350 °С, а также продукты их катализа подвергли хромато-масс-спектрометрическому (ГХ-МС) анализу на приборе Saturn 2100. ГХ-МС исследование проводили с использованием компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов *m/z* 71 для алканов, *m/z* 136, 135, 149, 163, 177 для адамантанов, *m/z* 188, 187, 201 для диамантанов. Разделение углеводородов проводили на капиллярной колонке HP-1 с силиконовой фазой типа OV-101. Хроматографирование осуществляли в режиме линейного программирования температуры от 70 до

290 °C со скоростью подъема температуры 4°/мин. Газ-носитель – гелий. Энергия ионизации – 70 эВ. Температура в камере ионизации 250 °C. Идентификацию углеводородов проводили с использованием масс-спектров эталонных соединений из базы данных хромато-масс-спектрометра, а также на основании литературных данных.

В результате каталитических превращений фракций нефтей, выкипающих выше 350 °C в присутствии как AlBr_3 , так и алюмосиликата вновь образуются все углеводороды ряда адамантана и диамантана. В таблице 1 приведены данные по распределению углеводородов ряда адамантана (C_{11} - C_{13}) и диамантана (C_{15} - C_{16}) в нефти месторождения Жанажол.

Таблица 1 - Распределение углеводородов ряда адамантана (C_{11} - C_{13}) и диамантана (C_{15} - C_{16}) в нефти месторождения Жанажол

Адамантаны	AlBr_3			Al/Si	Диамантаны	AlBr_3			Al/Si
	1 час	3 час	12 час	2 час		1 час	3 час	12 час	2 час
1-МА (C_{11})	40,9	64,7	76,9	82,1	4-МД (C_{15})	37,2	40,7	70,2	47,6
2-МА (C_{11})	47,2	36,0	23,1	32,9	1-МД (C_{15})	32,7	33,9	32,4	28,6
1-ЭА (C_{12})	7,0	9,0	12,3	9,3	3-МД (C_{15})	33,8	35,2	32,5	26,5
2-ЭА (C_{12})	10,9	8,3	3,4	2,6	4,9-дМД (C_{16})	14,6	15,9	17,8	15,6
1,3-дМА (C_{12})	17,4	32,8	37,5	42,9	1,4+2,4-дМД (C_{16})	19,2	21,4	24,3	23,0
1,4-дМА, <i>цис</i> (C_{12})	15,9	20,7	21,3	18,6	4,8-дМД (C_{16})	29,2	24,6	17,3	24,8
1,4-дМА, <i>транс</i> (C_{12})	14,3	15,7	19,1	17,1	3,4-дМД (C_{16})	33,5	32,1	22,6	29,5
1,2-дМА (C_{12})	15,2	15,7	12,4	13,5					
1-Э-3-МА (C_{13})	18,1	19,3	22,7	15,3					
1,3,5-тМА (C_{13})	15,0	18,2	22,8	22,6					
1,3,6-тМА (C_{13})	21,3	27,2	28,3	26,3					
1,3,4-тМА, <i>цис</i> (C_{13})	20,3	19,3	16,8	18,6					
1,3,4-тМА, <i>транс</i> (C_{13})	20,7	17,3	11,2	18,7					

Как видно, на начальных стадиях образуются преимущественно термодинамически менее устойчивые изомеры алкиадамантанов и алкилдиамантанов, а в дальнейшем увеличивается доля термодинамически наиболее устойчивых изомеров. С увеличением конверсии содержание адамантанов C_{11} - C_{13} и диамантанов C_{15} - C_{16} повышается. Одновременно увеличивается относительная концентрация полиметилзамещенных адамантанов и диамантанов. Так, например, у монометилзамещенных адамантанов равновесие достигается через 3 часа. Также к равновесию приближаются ди- и триметиладамантаны и моно- и диметилдиамантаны, но еще не достигают его. Это, по-видимому, связано с более трудной генерацией полиметилзамещенных адамантанов.

Относительное содержание алкиладамантанов C_{11} – C_{13} в катализатах ПЦП-фракций нефти месторождения Жанажол составляет 35% через 1 час, 52% – через 3 часа и 64% – через 12 часов. Относительное содержание диамантанов C_{16} увеличивается с 32% через 1 час до 54% – через 3 часа и до 74% – через 12 часов.

В продуктах каталитических превращений выход углеводородов ряда адамантана составляют 0,44-0,53%, а диамантана – 0,12-0,15%.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. В результате кислотного катализа насыщенных высокомолекулярных (>350 °C) фракций нефти месторождения Жанажол вновь генерируются адамантаны и диамантаны.
2. С увеличением степени катализа наряду с общим увеличением адамантана и диамантана увеличиваются относительные концентрации полиметилзамещенных адамантанов и диамантанов.

Литература

1. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
2. Сагинаев А.Т., Досмурзина Е.Б. *Нефть и газ*. 2004, № 1, с. 74-83.
3. Сагинаев А.Т. Алкил-и алкениладамантаны: синтез, свойства и применение. Алматы: Эверо, 2005. 193 с.
4. Гируц М.В., Рисунова Г.В., Гордадзе Г.Н. *Нефтехимия*. 2005. Т. 45. № 3. С. 163-177.

SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS ON THE SUPPORTED CATALYSTS IN THE LIQUID PHASE

L.R. Sassykova¹, N.E. Maximov¹, M. S. Ilmuratova^{1*}, A.T. Raiyssov¹,
A. Y. Yerzhanov¹, S.M. Syzdykova¹, Y.A. Aubakirov¹, S.A. Tungatarova^{1,2}

¹Faculty of Chemistry and Chemical technology, Al-Farabi Kazakh National University, 050040, Almaty, Kazakhstan.

²D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, 050010, Almaty, Kazakhstan.

*e-mail: narimaksimov@gmail.com

Hydrogenation of aromatic nitro compounds can be implemented in the liquid or gas phase on the solid catalysts. In all the variants heterogeneous catalysts are used and the most widespread catalysts are catalysts on the base of Group VIII metals and mixed catalysts [1]. Aromatic mono-, di- and polyamines, due to their high reactivity, are widely used in the production of various compounds [2,3] and the problem of improving the technology of obtaining these compounds can be considered actual. The most important way of amines producing from nitro compounds is catalytic reduction by hydrogen over catalysts. A widespread installation for hydrogenation of aromatic nitro compounds is installation on a basis of “catalytic duck” (fig.1).

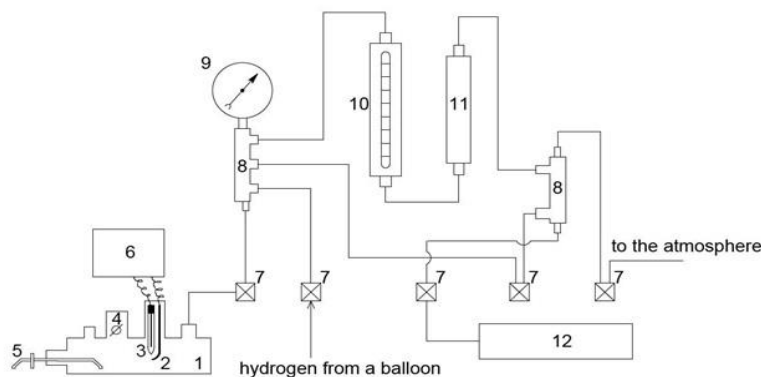


Figure 1 – An installation for liquid-phase hydrogenation at elevated pressure on the basis of catalytic “duck”: 1-high-pressure device “duck”, 2-platinum electrode, 3-chlorine silver reference electrode, 4-feed opening, 5-sampler, 6-potentiometer, 7-fine adjustment valves, 8-combs, 9-gauge manometer, 10-measuring burette, 11-equalizing capacity, 12-buffer capacity.

Today hydrogenation at elevated and high pressures is widely used. The process is carried out in special apparatuses - high-pressure “autoclaves”, circulating apparatuses and other reactors. During hydrogenation of nitro compounds, nitro groups can be hydrogenated and then the corresponding amines are formed. In nitro compound an aromatic ring can also be hydrogenated. In this case, for example, both aniline and cyclohexylamine can be obtained by hydrogenation of nitrobenzene. The problem of selecting catalysts and optimal conditions for the preparation of cyclohexylamine directly from NB under mild conditions with a high yield of cyclohexylamine is of scientific and applied importance.

In this research for the hydrogenation of nitro groups and aromatic ring in aromatic nitro compounds were used or an installation on the basis of “catalytic duck” (fig.1) or a high-pressure kinetic unit (HPKU) [4], consisting of Vishnevsky’ autoclave. Chromatographically pure, prepared by distillation in vacuum or by recrystallization nitro compounds (nitrobenzene, NB, and p-nitrodiethyl aniline, p-NDA), were hydrogenated. Distilled water and alcohols of the grade “CP” were used as solvents. The reaction was carried out with electrolytic hydrogen from a balloon (99.8%), for gas-liquid chromatography (GLC), helium (99.992%) from a balloon was used. For the laboratory tests, catalysts on the base of Rh, Pt and Pd, deposited on γ -Al₂O₃, coal (C), CaCO₃ were applied.

It was found that the change in the mass of the sample of p-NDA does not affect the reaction rate, the initial reaction rate does not depend on the amount of hydrogenated material, i.e. the reaction order for the substance is zero. The activity of the Pd catalysts deposited on C is higher than for the samples of catalysts

deposited on Al_2O_3 , which agrees with a decrease in the basicity of the carrier, which affects the degree of electron interaction of the metal-carrier. By reducing the activity, the prepared catalysts are arranged in a row: $\text{Pd} / \text{C} > \text{Pd} / \text{CaCO}_3 > \text{Pd} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The high catalytic activity of Pd-based catalysts compared to the Ni catalyst allowed the reaction to be carried out under milder conditions. Enlarged tests of p-NDA in an autoclave were carried out on 2% Pd/C in methanol at hydrogen pressures of 0.5-3.0 MPa (Table).

Table - Enlarged tests of p-NDA hydrogenation (31.5 g) in methanol, p-ADA – para-amino-diethylaniline

T, K	P_{H_2} , MPa	Amount of a catalyst, $q_{\text{кат.}}$, g	Yield of amine, p-ADA, %*	Duration of reaction, min.
2%Pd/C				
358	2.5	0.2	86.0	18.0
358	2.5	0.15	84.0	12.0
360	2.8	0.15	90.0	14.0
360	3.0	0.2	91.0	14.5
363	3.0	0.15	91.2	14.0
368	2.8	0.2	92.0	14.0
368	2.8	0.15	92.1	13.5
industrial Ni-Raney				
358-372	2.5-3.0	1.0-1.2	83.5-84.1	35.0- 45.0

*- result of 5 parallel experiments

When studying the reduction of nitrobenzene, it has been shown that the possibility of obtaining cyclohexylamine from nitrobenzene in small quantities already at $P = 1.0\text{-}4.0\text{ MPa}$ and $T = 293\text{-}298\text{ K}$. In all solvents, after absorption of $100\text{-}150\text{ cm}^3\text{ H}_2$ from the gas phase, the reduction rate is sharply reduced, then the process proceeds with a more monotonic decrease in the rate of reduction. The amount of absorbed hydrogen is the least in H_2O (55%), the largest is in isopropanol (97.5%). In all solvents under these conditions less theoretical amount of hydrogen is absorbed. The rate of reduction of NB decreases with increasing surface tension and the density of the solvent. The experimental data obtained are in good agreement with the literature data [5-7].

References

1. Y.A. Aubakirov, L.R. Sassykova, Selective catalytic reduction of aromatic nitro compounds and hydrocarbons: Monograph, Almaty: Qazaq university, 2018, 338p.
2. L. R. Sassykova, Y. A. Aubakirov, S. Sendilvelan et al, Oriental Journal of Chemistry, 35(1), 2019, 22-38. doi:10.13005/ojc/350103
3. B.E. Berkman Industrial synthesis of aromatic nitro compounds and amines. - Moscow: Publishing house "Chemistry", 1964.
4. Y. A. Aubakirov, L. R. Sassykova, S. Sendilvelan et al, Journal of Chemical Technology & Metallurgy, 54(3), 2019, 522-530.
5. V.P. Shmonina in: Catalytic reduction and hydrogenation in the liquid phase. - Ivanovo, 1970.-P.8-17.
6. M.G. Abdullaev, Z.G. Gebekova, Pet.Chem., 56, 2016, 146.
7. L. Červený, I. Paseka, V. Stuchlý, V. Růžicka, Collect. Czech. Chem. Commun., 47, 1982, 853-857.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ПРИРОДНЫХ ПОРФИРИНОВ ИЗ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КАРАЖАНБАС»

А.Б. Сейсембекова¹, Ж.К. Мылтыкбаева¹, Д. Мукталы²¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, 05004, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71²НИИ "Новых химических технологий и материалов" при КазНУ имени аль-Фараби, 050012, г.

Алматы, Толе би 96а

seysembekovaanar@gmail.com

В современном мире потребление топлива и энергии постоянно растет. В связи с этим, объемы добычи нефти и газа, являющиеся основными ресурсами топливно-энергетической отрасли, постоянно растут [1,2], что приводит к истощению запасов легкой нефти и появлению новых тяжелых нефтяных месторождений, содержащих большое количество металлов, в том числе благородных, редких и редкоземельных металлов [3,4].

В данной работе в целях углубления переработки нефти и повышения качества нефтепродуктов, в том числе за счет снижения содержания ванадия, изучалось экстракционное извлечение соединений ванадия (ванадилпорфирины) из нефти месторождения «Каражанбас».

Анализ физических, химических и технических характеристик ванадилпорфиринов, извлеченных из нефти методом экстракции был проведен в аккредитованной (№КЗ.И.02.1572) и аттестованной (аттестат 03/14) лаборатории исследования и комплексного анализа горючих ископаемых и продуктов их переработки НИИ "Новых химических технологий и материалов" при Казахском национальном университете имени аль-Фараби.

Для получения порфиринов ванадия методом экстракции, сырую нефть освобождали центрифугированием от воды и механических примесей и последовательно экстрагировали десятью порциями ДМФА. Объединенные ДМФА-экстракты обрабатывали равным объемом хлороформа и промывали водой до полного удаления ДМФА. После удаления растворителей остаток подвергли хроматографическому разделению на колонках с силикагелем. Ванадилпорфирины элюировали чистым бензолом, контроль чистоты элюатов вели тестированием на пластинках Silufol UV-254. Полученную фракцию ванадилпорфиринов разделяли при помощи адсорбционной хроматографии, используя в качестве неподвижной фазы силикагель АСКГ со спектрофотометрическим контролем в УФ области 450 – 650 нм. Оценку содержания ванадилпорфиринов проводили по интенсивности полос поглощения при 570 нм и 550 соответственно (рис.1).

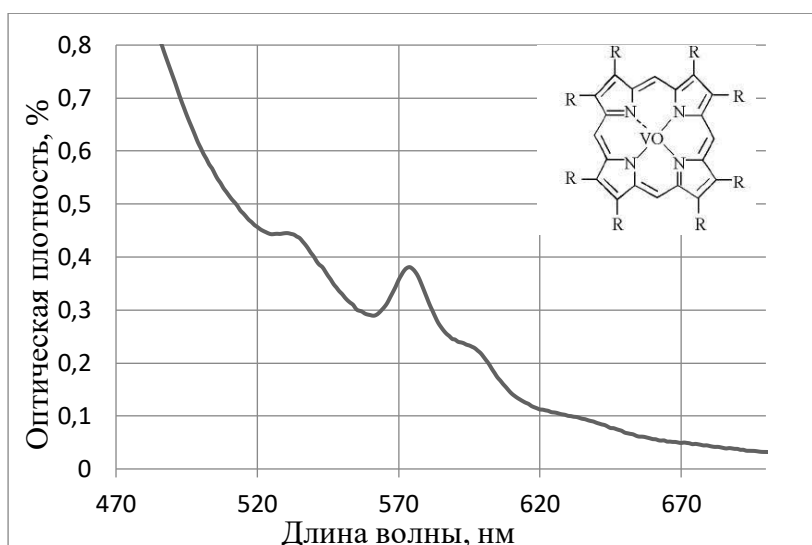


Рисунок 1 - Электронные спектры поглощения ванадилпорфиринов нефти месторождения Каражанбас (растворитель-хлороформ).

Для сравнительного анализа структурно-группового состава фракций был использован метод ИК-спектроскопии (рис.2).

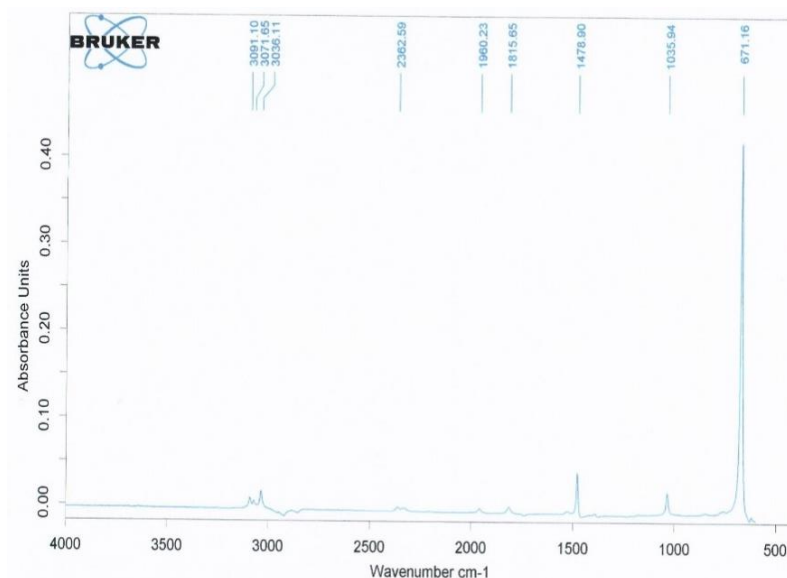


Рисунок 2 - ИК спектр ванадилпорфиринов

В ИК-спектрах порфирино содержащих фракций наблюдаются поглощающие полосы при 3071, 3036, 1035 cm^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям связи N-H, а также полосы при 1478, 1479 cm^{-1} , соответствующие соответствующим колебаниям связи с-N пиррольного кольца. Наличие зоны поглощения при 1035 cm^{-1} характеризуется наличием IV валентного ванадия, выделенного из нефти порфирина.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в полученных ванадилпорфириновых концентратах, установлены этио-и ДФЭП– типы порфиринов, которые имеют три максимума в 537, 575, 576 нм, за исключением полосы Sore, свидетельствующей о наличии свободных порфириновых оснований методом спектрофотометра.

Литература

1. Виноградова О.К. Нефть – 2017: Итоги, тенденции, прогнозы // Нефтегазовая вертикаль. - 2018. №4. - С.6-12
2. Андрюшина Екатерина. Анализ нефтегазового сектора Казахстана по итогам 8 месяцев 2017 года // – Алматы, - 2018, -С. 55-67
3. Яценко И.Г. Тяжелые ванадиевоносные нефти России // Известия Томского политехнического университета. №1. Т. 321. 2012
4. Висалиев М.В., Хаджиев С.Н. Комплексная переработка тяжелых высоковязких нефтей и нефтяных остатков с извлечением ванадия, никеля и молибдена // Химия твердого топлива. –2012.– №2. – С. 32-39

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА****С.К. Танирбергенова, Д.А. Тугелбаева, Г.М. Молдажанова, З.А. Мансуров***РГП на ПХВ «Институт проблем горения», г. Алматы, Казахстан***Введение**

Промышленное производство ненасыщенных углеводородов традиционно основано на крекинге или дегидрировании нефти, начиная с легких фракций C_2 - C_3 и заканчивая тяжелыми фракциями. Целевыми продуктами процессов полимеризации являются этилен, пропилен. Однако во всех процессах крекинга фракции нефти образуются примеси ацетиленовых и диеновых соединений. Содержание ацетилена в товарном этилене для нефтехимического синтеза отравляют катализаторы и ухудшают условия процесса полимеризации. Содержание ацетиленовых примесей в олефинах не должно превышать 10 ppm [1]. Глубокая очистка этиленовых фракций осуществляется путем каталитического селективного гидрирования. Селективное гидрирование ацетилена является ключевым процессом в предполимеризационной подготовке этилена. Распространенным способом удаления ацетиленовых углеводородов с этан-этиленовых фракций является использование металлосодержащих катализаторов. В качестве нанесенного металла используются палладий и платина. Высокая цена драгметаллов и сложность достижения 100% селективности, стимулирует поиск катализаторов на основе других металлов [2,3].

Целью исследования работы синтез кобальтовых катализаторов, модифицированных металлами и изучение их физико-химических характеристик.

Экспериментальная часть

Для получения одно- и двух компонентных кобальтовых катализаторов в качестве модифицирующих добавок были использована растворы нитраты металлов. Подготовка носителя и поэтапное модифицирование его нитратами металлов, позволяют получить кобальтовый катализатор с селективными свойствами. Были рассчитаны оптимальные содержания активных компонентов и экспериментально определены влияющие факторы на каталитическую активность в реакции гидрирования ацетилена. После нанесения активных компонентов на носитель, образцы кобальтовых катализаторов формуруются экструдером и сушатся, впоследствии образцы зауглероживаются в среде пропан-бутана при температурах 480-550 °C [4].

Удельную площадь поверхности образцов и носителя измеряли с помощью низкотемпературной адсорбции азота, по адсорбции азота мощности, по объему и распределению пор по размерам.

Исследования на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения JED 2300 проводили сотрудники Национальной центральной лаборатории нефти, природного газа и химического угля (город, КНР).

Каталитическую активность синтезированных катализаторов определяли на установке гидрирования ацетилена проточного типа. Продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа "Хром-3700" и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (Agilent 7890A/5975C).

Результаты и обсуждения

Все разработанные кобальтовые катализаторы исследованы рядом физико-химических методов анализа. Удельная поверхность носителя и кобальтового катализатора ниже, чем у катализатора, модифицированного оксидом цинка и серебра. Состав синтезированных катализаторов по данным рентгенофазового фазового анализа (РФА) в основном содержит фазу носителя, восстановленный кобальт и углерод, а также в зависимости от модифицирования оксид цинка и серебро.

По результатам рентгеноструктурного анализа на поверхности гранул образца обнаружен восстановленный кобальт, а цинк и серебро на поверхности не были обнаружены. Это соответствует литературным данным и объясняет каталитическую селективность в реакции гидрирования ацетилена [5]. Авторы полагают, что для каталитической активности требуется

определенный минимум величины кристалла серебра и цинка. При поверхностной концентрации серебра выше 5%, поверхность уменьшается с увеличением содержания Ag и при этом не сопровождается изменением активности катализатора.

Изучено влияние серебра и цинка на каталитическую активность 5%Co/SiAl катализатора в реакциях гидрирования ацетилена. Исследования активности модифицированных разработанных катализаторов было изучено в интервале температур 100-180°C.

На кобальто-цинковом катализаторе максимальный выход этилена равен 82,5 %, и в целом конверсия ацетилена повышается. При температуре 180 °C на кобальто-цинковом катализаторе конверсия ацетилена составляет – 89%, а на кобальтовом катализаторе –86%. При более высоких температурах 180 °C в продуктах реакции образуются этан и метан. Модификация серебром кобальтовых катализаторов на каталитическую активность не повлияло.

Закключение

Полученные результаты показали, что оптимальным условием гидрирования ацетилена на кобальто-цинковом катализаторе является может быть температура 150°C. Каталитическая селективность по этилену, модифицированного цинком кобальтовых катализаторов в реакции гидрирования ацетилена, составляет 92-95%.

Работа выполнена по проекту № AP05135250 2018-2020 (МОН РК) «Разработка наноуглеродных катализаторов для процессов каталитического гидрирования ацетилена».

Литература

- 1.Стыщенко В. Д., Мельников Д. П. *Селективное гидрирование диеновых и ацетиленовых соединений на металлсодержащих катализаторах* //Журнал физической химии, 2016, том 90, № 5, с. 691–702
2. Афонасенко Т. Н., Смирнова Н. С., Темерев В.Л., Леонтьева Н. Н., Гляева Т. И. Цырульников П.Г. *Катализаторы Pd/Ga₂O₃ -Al₂O₃ для жидкофазного селективного гидрирования ацетилена в этилен*. Кинетика и катализ. 2016. Т.57, №4, С. 493-500.
3. Чесноков В. В., Свенцицкий Д. А., Чичкань А.С., Пармон В. Н. *Влияние структуры углеродного носителя катализаторов Pt/C на селективность гидрирования ацетилена в этилен*. Российские нанотехнологии, 2018. Том 13. №5-65. С.32-41.
4. Tanyrbergenova S. K., Temirkhan A., Mansurov Z. A., Zhylybayeva N. K., and Naurzbayeva G. M. Rh-Promoted carbon catalysts to obtain clean components of motor fuels. International Journal of Chemical Engineering and Applications. Vol. 7, No.1. P.11-16. February 2016.
5. Ламберов А.А., Егорова С. Р., Ильясов И. Р., Гильманов Х.Х., Трифонов С. В., Шатилов В. М., Зиятдинов А.Ш. *Изменения в процессе реакции и регенерации Pd/Ag -Al₂O₃ -катализатора селективного гидрирования ацетилена*. Кинетика и катализ. 2007. Т.48, №1, С. 143-149.

**МҰНАЙ ӨНДЕУ КЕЗІНДЕГІ ІЛЕСПЕ ГАЗДАРДЫ МОДЕЛЬДЕУШІ ЖЕҢІЛ
АЛКАНДАРДЫ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРҒЫШ ОРТАДА КОНВЕРСИЯЛАУ****Д.Б Тлеугабылова, А.Т Айтжан, Е.Д. Ашимова, С.Р. Конуспаев***Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ*
aytzhana.aya96@gmail.com

Ілеспе газды қайта өңдеу қазіргі кезге дейін әлемде өзекті мәселе болып саналады. Бүкіл әлемдік банк деректері және 2016 жылдың қорытындысы бойынша Қазақстан факельдерде ілеспе газды жағу көлемінен 14 орында. 2016 жыл бойынша Республикада факельдерде 2,7 млрд м³ газ жанған, дегенмен бұл өнімді нақты бір экономикалық тиімділіктерімен қолдану мүмкіндіктері бар. Ілеспе газ – бұл бағалы мұнай-химиялық шикізат, C₁ – C₄ алкандардан тұрады, оған қоса құрамында белгілі мөлшерде күкіртсутек және басқа да зиянды қоспалар бар. Ілеспе мұнайлық газды қайта өңдеу үшін келесі факторлар кедергі келтіреді: жинақтау керек; ылғалдан, зиянды қоспалардан бөлу және өңдеу орнына жеткізу. Осының барлығы өндірістік орталықтардан мұнай кеніштерінің қашықтығына байланысты өңдеудің артық шығынын қажет етеді.

Ілеспе газды өңдеудің негізгі әдісі алкандарды олефиндерге айналдыру, яғни, дегидрирлеу, олефиндерге деген қажеттіліктің өсіп жатқаны белгілі және оларды алудың жаңа жолдарын қарастыру қажет. Өңдеуді екі бағытта жүргізуге болады: тотықтырғыш нұсқада олефиндер алу және суға сутекті байланыстыру арқылы; тотықсыздандырғыш ортада кері реакция жүргізіп және тепе-теңсіздік ортада термодинамиканың жетістіктерін ескерумен [2] олефиндер мен сутек алу арқылы. Екінші бағыт жақсырақ, себебі екі өнім де экономикада сұранысқа ие. Тотықсыздандырғыш ортада дегидрлеу катализаторларын таңдау кезінде жоғары температурада гидрлеу кезінде пайдаланылатын катализаторлар қолданылды [1]. Осының алдында біз, [3] алюминий оксидіне отырғызылған платина катализаторына шолу жасадық.

Авторлар C₃-C₄ [4-6] алкандарды дегидрлеу кезінде олефиндер алуға болатынын келтірді. Деректер бойынша, PtSnNa/γ-Al₂O₃ катализаторы Sn/Pt 6:1 мольдік қатынасында пропан конверсиясының 26,97% өте жақсы көрсеткіштерін және пропилен селективтілігінің 99,18% көрсеткішін байқауға болады [4]. Авторлар [5], изобутанды изобутиленге дегидрлеу реакциясының PtSnK/γ-Al₂O₃ катализаторын дайындады және Pt : Sn 1:1 қатынасында H₂PtCl₆ 7,72 *10⁻⁴ mol/L концентрациясында, 500°C температурада сіңдіру әдісінде және K=0,8% кезінде изобутанның 46,59 ±0,83% конверсиясы және 99,34 ±0,49% селективтілігі жоғары көрсеткішті көрсетті.

Өз жұмыстарында [6] ғалымдар жеңіл алкандарды дегидрлеу реакцияларында PtSn/SiO₂ катализаторын пайдаланды. Құрылымы мен каталитикалық қасиеттері, әртүрлі орта мен температурада термиялық өңдеумен реттеліп отыратын металл және тасымалдағыш арасындағы әрекеттесуге байланысты екендігі анықталды. Зерттеулер нәтижесі бойынша, ең белсенді катализатор және ең күшті әрекеттесу тотықсыздандырғыш ортада түзіледі.

Біздің баяндамамыздың мақсаты тотықсыздандырғыш ортада, тепе-теңсіздік жағдайында қарапайым олефиндер мен сутек алу мақсатында жеңіл алкандарды конверсиялау үшін жаңа катализаторлар жасап шығару болып табылады. 1% Pt/Al₂O₃, 1% Pd/Al₂O₃, 1% Ru/Al₂O₃, 3% Pt/Al₂O₃, 3% Pd/Al₂O₃, 3% Ru/Al₂O₃ катализаторлары дайындалды және реакцияға дейінгі және кейінгі олардың күйлері зерттелді. Жеңіл алкандардың конверсиясы үздіксіз режимде катализатордың стационар қабатында төрт режимде жүргізілді: 1) тотықсыздандырылған катализаторға жеңіл алкандар қоспасын жіберу; 2) жеңіл алкандар қоспасын сутегімен бірге жіберу; 3) жеңіл алкандар қоспасын сумен бірге жіберу; 4) жеңіл алкандар қоспасын сутегімен және сумен бірге жіберу.

Жеңіл алкандардың тотықсыздандырғыш ортадағы ауысуы ағынды типтегі зертханалық қондырғыда атмосфералық қысымда катализатордың стационар қабатында жүргізілді. Тәжірбие температурасы 350–500°C аралығында таңдалды, контакт газдар қаныққан хлорлы натрий ерітіндісімен толтырылған газометрда жинақталды. Контакт газдар газоанализаторда олефиндердің жалпы мөлшерін және олардың химиялық құрамын хроматографиялық талдаумен анықтау арқылы талдаудан өтті. 3 % Pt, Pd, Ru түйіршіктелген γ-Al₂O₃ тасымалдағыштың бетіне ылғалсіңіргіштік әдісі бойынша отырғызылды. Одан кейін, кептірілді және дайындалған катализаторды азот тогында

ыдырау өнімдері толық жойылғанша қақтады, одан кейін, сутек тоғында 400°C температурада, 4 сағат бойы тотықсыздандырылды. Дайын болған катализаторлар РЭМ, ПЭМ және СЭМ, БЭТ әдістерімен зерттелді. Катализаторлар бетінде бөлшектердің таралуын анықтау үшін бөлшектердің беттік суреттеріндегі өлшемдері бойынша таралауының қисықтары тұрғызылды.

Жеңіл алкандардың 350 – 500°C температура аралығында конверсиясы кезінде катализаторлар елеулі өзгерістерге ұшырайды деп айтуға және келесідей қорытынды жасауға болады.

- Беттегі бөлшектер бірігеді және іріленеді, платина мен рутенийде меншікті беттің төмендеуіне алып келеді. Палладийде керісінше, меншікті бет ұлғаяды.
- Рутений жағдайында отырғызылған металдың құрылымында өзгерістер анықталды.
- Барлық өңделген катализаторларда беттік көміртектендіру көрсетіледі.

Әдебиеттер

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах//Алма-ата 1962. 478 р.
2. Крылов О.Н., Шуб Б.Р. Неравновесие в катализе // М.: Химия, 1990. 288 с.
3. Конуспаев С.Р., Досмагамбетова И.Б., Шенсизбаева А.Б., Нурбаева Р.К. Алюмохромовые и алюплатиновые катализаторы дегидрирования низших парафинов//Химический журнал Казахстана 4(48) 2014, с 61-71
4. Шийонг Чжао, Болиан Сюй, Лей Ю, Йининг Фанат Каталитическое дегидрирование пропана в пропилен над высокоактивным катализатором PtSnNa / γ -Al₂O₃ // Китайские Химические Письма 2017
5. Жанхуа Ма, Яджинг МО, Джун Ли, Чанхуа Ан, Сюэнуан Лю Оптимизация катализатора дегидрирования изобутана PtSnK / Al₂O₃, полученного методом пропитки-восстановления//Журнал науки и техники о природном газе 27 (2015) с. 1035-1042
6. Лидан Дэн, Хироки Миура, Тецуя Шишидо, Чжэн Ван, Сабуро Хосокава, Кентаро Терамура, Цунэхиро Танака Выяснение сильных взаимодействий металл-носитель в катализаторе Pt-Sn/SiO₂ и его последствий для дегидрирования низших алканов// Журнал катализа 365 (2018) 277-291

СЪЕЗД ПОДДЕРЖАЛИ



Наука в современном обществе играет важную роль во всех аспектах жизни людей. Уровень развитости науки тесно связан с техническим прогрессом и является ключевым показателем развития общества и современного государства. Поскольку наука Казахстана уверенно интегрируется в мировую, требуется усиление технического оснащения для развития кадровой и интеллектуальной базы. В связи с этим взаимодействие бизнеса, государства и науки должно стать одним из главных направлений в стратегии развития Республики Казахстан.

ТОО «ALEMTRADE» — алматинская компания, специализируется на лабораторном и промышленном оборудовании уже более 10 лет. Ассортимент компании состоит из продукции лучших мировых производителей Европы и других стран.

Компания **ALEMTRADE** зарекомендовала себя в качестве надежного партнера на рынке Казахстана и СНГ. Команда высококвалифицированных специалистов детально проконсультирует и максимально быстро обработает запрос нашего клиента. Наладка производства полного цикла "под ключ".

ТОО «ALEMTRADE» оснащает лаборатории оборудованием от немецких производителей, среди которых сушильные шкафы Nabertherm и SNOL, магнитные мешалки, ротационные испарители и нагревательные плиты от IKA, а также весоизмерительное оборудование RADWAG (Польша) с широкой линейкой лабораторных весов.

ПОДХОД К РАБОТЕ:

Профессионализм - опытный и квалифицированный персонал

Надежность - более 10 лет на рынке с успешным опытом продаж и базой постоянных клиентов

Скорость - выполнение всех обязательств в быстрые сроки

Весь ассортимент оборудования на официальном сайте: alemtrade.com

КОНТАКТЫ:

Республика Казахстан, Алматы, 050026

Ул. Муканова 223В, 5 этаж, 8 офис

+7 727 346 98 98

www.alemtrade.com

СЪЕЗД ПОДДЕРЖАЛИ



Группа компаний **Алтей** работает на рынке Казахстана с 1992 года. Компания занимается поставкой лабораторного, аналитического и медицинского оборудования, химических реактивов, лабораторной посуды, расходных материалов и др. В группу компаний **Алтей** также входит **ТОО "Лезарт"**, производящее лабораторную мебель и стандарт титры.

Для удобства наших клиентов в городах Алматы и Астаны, открыты торгово-выставочные залы. Стоит также отметить, что высококвалифицированные специалисты компании проконсультируют Вас по интересующим вопросам. Премияльный сервис-центр, специалисты которого вводят в эксплуатацию аналитическое оборудование, такое как хроматографы, флюориметры, спектрофотометры, ик-спектрометры и др. помогут решить вашу проблему. Ассортимент поставляемой продукции насчитывает несколько десятков тысяч наименований товаров.

"ТОО Лаборфарма" является авторизованным дилером и сотрудничает с такими известными фирмами-производителями как *Shimadzu, Sigma-aldrich gmbh, Atago co. ltd, Westmedica ag, Ika gmbh, Capp as, Sy-lab gmbh, Umega ab, Vitlab gmbh, Velp scientifica, GFL ges. Fur labortechnik mbh, Young lin instrument, Bibby scientific ltd* и другими. Ассортимент предлагаемых товаров постоянно пополняется. Предусмотрены скидки.



Лаборфарма

Товарищество с ограниченной ответственностью

**ПОСТАВЩИК АНАЛИТИЧЕСКОГО
И ЛАБОРАТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ
ДЛЯ ЛЮБЫХ ЛАБОРАТОРИЙ,
ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР КОМПАНИИ SHIMADZU,
АВТОРИЗОВАННЫЙ ДИЛЕР В КАЗАХСТАНЕ
SIGMA-ALDRICH, LGC Standards и Reagecon**

Тел: (727) 258-35-85, E-mail: altey@altey.kz

www.altey.kz

СЪЕЗД ПОДДЕРЖАЛИ



ТОО «БиоХимПрибор» - официальный авторизованный дистрибьютор на территории Республики Казахстан мировых Производителей химических реактивов и расходных материалов для научно-исследовательских лабораторий.

Наша компания представляет на рынке Республики Казахстан такие бренды, как Sigma – Aldrich is now Merck, Millipore, Honeywell, ISOLAB Laborgeräte GmbH, Heinz Herenz, Boehringer Ingelheim Svanova, Tetracore Inc., ООО ИнтерЛабСервис, FMS ...

Имея опыт работы более 15 лет, ТОО «БиоХимПрибор» является крупнейшим поставщиком следующих товаров:

- Химические реактивы
- Аналитические стандарты
- Лабораторная посуда и расходные материалы
- Лабораторное оборудование
- Лабораторная мебель
- Лабораторные животные
- Диагностические наборы для ветеринарии
-

ТОО «БиоХимПрибор» ежегодно увеличивает портфолио поставляемых товаров, предлагая клиентам ознакомиться также с продукцией таких известных производителей, как: ATCC, Cell Signaling, Santa Cruz Biotechnology, Daigger, Ika-Werke, Parr Instrument Company, Cygnus Technologies, Inc., Promega, GL Sciences Inc., Iclabex, Inc, Solaronix, ВНИР, Абтек

ТОО «БиоХимПрибор» также предоставляет профессиональные услуги по Сертификации шкафов биологической безопасности (ШББ). Сертификация Шкафов Биологической Безопасности (ШББ) осуществляется согласно международным стандартам NSF 49 и EN 12469. Специалисты компании прошли специализированное обучение в США и получили высокую квалификацию «Сертификера ШББ» (BSC CERTIFIER).

Офис г. Алматы

Адрес: РК, г. Алматы, Макатаева 34/1, 050002

Телефон: +7(727) 390-10-85 +7 (727) 397-75-01

e-mail: biohimpribor@mail.ru

Офис г. Нұр-Сұлтан

010000, г. Нұр-Сұлтан, проспект Женис 43/4, н.п. 5

тел.+7 (7172) 57-63-69 +7 (7172) 28-76-28

www.bhp.kz

СЪЕЗД ПОДДЕРЖАЛИ



ТОО "DistriTech" специализированный поставщик лабораторного, биоаналитического и промышленного оборудования для геологии, металлургии, нефти и газа, экологии и окружающей среды, биотехнологии, фармацевтики, пищевой промышленности, химии и исследований, машиностроения, электроники и др.

Наша компания также является поставщиком лабораторной мебели для предприятий нефтегазодобывающей и перерабатывающей, урановой, горнодобывающей и металлургической, фармацевтической, пищевой и отрасли легкой промышленности, биоаналитических лабораторий и медицинских учреждений, научно-исследовательских институтов и лабораторий на территории Средней Азии. **ТОО "DistriTech"** - партнер ведущих мировых производителей лабораторного и аналитического оборудования на территории Средней Азии. **Головной офис:** Республика Казахстан, г. Алматы. **Филиалы:** Астана, Ашхабад, Баку, Бишкек, Душанбе, Ташкент и Улан-Батор. Оборудование и лабораторная мебель, поставленная нашей компанией, успешно работает более чем на 350 предприятиях Средней Азии и Монголии. Поставляемые нами средства измерения зарегистрированы в государственном реестре средств измерений РК и имеют сертификаты государственного стандарта РК.

ТОО "DistriTech" уделяет особое внимание технической поддержке потребителей, сервисному обслуживанию поставляемого оборудования и активно развивает техническую службу.

г. Алматы, проспект Аль-Фараби 17/1, офис 13,
ПФЦ "Нурлы-Тау", блок
5Б, 12 этаж

+7(727)228-06-45
+7(727)228-06-44
+7 (727) 228-06-46

info@distritech.kz

www.distritech.kz

СЪЕЗД ПОДДЕРЖАЛИ



Компания **ТОО «Elementum»** является поставщиком лабораторного и аналитического оборудования, а также расходных материалов ведущих мировых производителей Германии (Memmert, GFL, IKA, Julabo, Huber, Nabertherm, Bochem, BRAND, Duran, Retsch, Fritsch, Hettich, WTW, Hanna, Grant, Nalgene, Simax, Stuart, Kartell, Uvex, Vitlab, Burkle и многие другие), США, Австрии, России, Белоруссии и др.

Мы занимаемся комплексным оснащением исследовательских, научных лабораторий, лабораторий СЭС, заводских лабораторий нефтяных, пищевых, строительных и фармацевтических предприятий. Наша компания поставляет всё необходимое: начиная от посуды и расходных материалов, заканчивая лабораторной мебелью и сложными аналитическими приборами.

Поставки ведутся непосредственно от заводов-изготовителей, что подтверждается конкурентоспособной ценой и кратчайшими сроками поставки!

Преимуществом **ТОО «Elementum»** является компетентный и деловой подход к реализации проектов, основанный на опыте и профессионализме сотрудников. Главный акцент в своей работе мы ставим на помощь нашим заказчикам в выборе наиболее оптимального оборудования, мы не рекламируем и не представляем оборудование одного производителя, мы проводим сравнительный анализ и можем показать достоинства и недостатки однотипного оборудования, что приводит к оптимальному решению в выборе оборудования по соотношению цена/соответствие поставленной задачи.

Специалисты компании оказывают следующие услуги:

- Помощь и консультация в подборе оборудования для решения конкретной задачи.
- Доставка и пуско-наладка оборудования, а также обучение персонала (в случае необходимости)
- Разработка и реализация проекта оснащения и переоснащения лабораторий.
- Гарантийное и послегарантийное обслуживание, техническая и методическая поддержка.

50000, г.Алматы, ул.Гоголя, дом 86, (уг.ул.Наурызбай Батыра), офис №214

Телефоны: (с 9:00 до 18:00 кроме субботы и воскресенья)

(727) 250-89-76, (727) 250-89-73, (727) 329-68-75

Факс: (727) 250-89-73

info@elementum.kz, elementum.kz@mail.ru

elementum.kz

СЪЕЗД ПОДДЕРЖАЛИ



INTERTECH Corporation - американская компания, специализирующаяся на поставках аналитических приборов, оборудования для экологического мониторинга, комплексном оснащении и строительстве лабораторий "под ключ" и оказании инжиниринговых услуг.

Основной объем поставляемого аналитического оборудования производится компаниями, входящими в состав лидера мирового приборостроения - американской компании Thermo Scientific (ранее Thermo Electron), входящей в состав корпорации Thermo Fisher Scientific. Лабораторное, вспомогательное, технологическое оборудование, мебель, расходные материалы и все необходимое для реализации комплексного проекта производятся ведущими мировыми компаниями, эксклюзивно представленными в СНГ нашей компанией.

Более 25 лет наше оборудование успешно эксплуатируется на десятках предприятий в металлургии, химии, экологии, атомной промышленности, медицине, фармацевтике, криминалистике, геологии, научно-исследовательских центрах и др. За этот период времени поставлено и обслуживается более 1600 единиц крупного оборудования.

010000, г. Астана
пр. Туран, д.20,
оф. 303 (здание БЦ "Sensata")
Тел.: +7 7172 955 111
E-mail: rsa@intertech.kz

intertech-corp.kz

СЪЕЗД ПОДДЕРЖАЛИ



Компания **LabTechnology** – сравнительно молодая компания, являющаяся поставщиком ведущих российских и зарубежных производителей лабораторного оборудования, реагентов и расходных материалов.

LabTechnology предлагает эффективную и гибкую структуру взаимоотношений, как с конечными потребителями, так и с торгующими компаниями.

Компания **LabTechnology** - это не только отдельные поставки лабораторного оборудования, но и комплексное оснащение лабораторий медицинских учреждений различного уровня. Всегда будем рады видеть вас среди наших клиентов.

Компания **LabTechnology** представляет на рынке Республики Казахстан следующих производителей лабораторного оборудования и расходных материалов:

- ELMi (Латвия) - базовое лабораторное оборудование
- «Завод имени Серго» (компания POZIS, Россия) - является первым и единственным российским серийным производителем фармацевтических холодильников и специализированных холодильных приборов для хранения крови и плазмы, а также производство рециркуляторов.
- «МиниМед» (Россия) - производитель лабораторной посуды
- Fujirebio Diagnostics (Швеция) - производство и поставка тест-систем для диагностики и мониторинга онкологических заболеваний.
- ДНК-Технология (Россия) – Оборудование для ПЦР лабораторий и расходные материалы к ним;
- Иммунотех (Россия) – Тест – системы для иммуноферментного анализа;
- URITMedicalElectronicGroupCo., Ltd (КНР) – оборудование для клинико-диагностических лабораторий (гематологические анализаторы, биохимические анализаторы, иммуноферментные анализаторы, коагулометры, гемоглобинометры, мочевые анализаторы, анализаторы осадка мочи);
- НПФ Абрис+ (Россия) – Реагенты для биохимических исследований
- AnalyticonBiotechnologiesAG (Германия) - Оборудование для клинико-диагностических лабораторий (гематологические анализаторы, биохимические анализаторы, мочевые анализаторы, коагулометры);
- Biosan (Латвия) – Базовое лабораторное оборудование;
- ShenyangRoundfinCompany, (КНР) – Гистологическое оборудование;
- Infopia (Корея) – Анализаторы глюкозы, анализаторы липидной группы.
- ЗАО «ИмДи» (научноград Кольцово) разработка иммуноферментных тест-систем для выявления инфекционных заболеваний человека

Республика Казахстан, г. Алматы, мкр. Аксай-4, д. 117
8-(727)-220-81-42; 8-(727)-327-74-77;
info@labtech.kz

labtech.kz

СЪЕЗД ПОДДЕРЖАЛИ



Компания «**Labtex.kz**» / «**Лабтекс**» предлагает комплексные решения в оснащении научных и исследовательских лабораторий, а также в поставке лабораторного оборудования и приборов, расходных материалов для науки и производства.

Основные поставщики компании «**Labtex.kz**» — хорошо зарекомендовавшие себя российские, американские и европейские производители. Это обеспечивает высокое качество поставляемой продукции и надежность предлагаемых технических решений.

Цель компании «**Labtex.kz**» — предложить Вам, нашему покупателю, разнообразный ассортимент качественных товаров и профессиональный сервис. А накопленный нами опыт, знания и желание развиваться дальше сделают наше предложение максимально выгодным для Вас.

В каждом КЛИЕНТЕ наша компания видит ПАРТНЕРА, с которым устанавливаются самые дружественные отношения.

Компания «**Labtex.kz**» обеспечивает полный комплекс услуг для решения задач, поставленных покупателем:

- полный ассортимент лабораторного оборудования;
- лучшие рыночные цены;
- предварительное резервирование товаров для клиентов;
- персональный подход менеджера к каждому клиенту;
- индивидуальные консультации квалифицированных специалистов;
- гарантийные обязательства и сертификация товаров;
- удобные формы расчета;
- безупречная репутация на рынке.

Взаимовыгодное сотрудничество с компанией «**Labtex.kz**» является гарантией Вашей успешной и долгосрочной работы на рынке лабораторного оборудования!

+7 727 9783198
+7 777 589 22 99
sales@labtex.kz

labtex.kz

ПАРТНЕРЫ СЪЕЗДА



ОРГАНИЗАЦИИ - УЧАСТНИКИ СЪЕЗДА

1. АО «СП «Акбастау» АО «НАК «Казатомпром» (*Туркестанская область, Казахстан*)
2. Актюбинский региональный государственный университет им. К. Жубанова (*Актобе, Казахстан*)
3. ТОО «Алма ДК» (*Алматы, Казахстан*)
4. Алматинский областной колледж инновационных технологий в сфере сервиса и питания (*Алматы, Казахстан*)
5. Алматинский университет энергетики и связи (*Алматы, Казахстан*)
6. ТОО «Asran Tau Ltd» (*Алматы, Казахстан*)
7. Атырауский государственный университет имени Х. Досмухамедова (*Атырау, Казахстан*)
8. НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева» (*Атырау, Казахстан*)
9. ТОО «GxRCompanу» (*Алматы, Казахстан*)
10. Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова (*Усть-Каменогорск, Казахстан*)
11. Филиал РГП «НЦ КМПС РК» «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов» (*Усть-Каменогорск, Казахстан*)
12. Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева (*Нур-Султан, Казахстан*)
13. ICMD International Corporation of Metal and Alloy Development Holding GmbH (*Изернхаген, Германия*)
14. Институт биологии и биотехнологии растений (*Алматы, Казахстан*)
15. ТОО «Институт высоких технологий» АО «НАК «Казатомпром» (*Алматы, Казахстан*)
16. Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (*Новосибирск, Россия*)
17. Институт горного дела им. Д.А. Кунаева (*Алматы, Казахстан*)
18. Институт катализа имени Г.К. Бореского СО РАН (*Новосибирск, Россия*)
19. Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр (*Казань, Россия*)
20. Институт полимерных материалов и технологий (*Алматы, Казахстан*)
21. ТОО «Институт химии угля и технологии» (*Нур-Султан, Казахстан*)
22. АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» (*Алматы, Казахстан*)
23. РГП «Институт проблем горения» (*Алматы, Казахстан*)
24. АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (*Алматы, Казахстан*)
25. Институт физической химии и электрохимии (*Москва, Россия*)
26. ТОО «Казатомпром-Сорбент» (*Алматы, Казахстан*)
27. Филиал РГП «НЦ КПМС РК» Государственное научно-производственное объединение промышленной экологии «Казмеханообр» (*Алматы, Казахстан*)
28. Казахский национальный аграрный университет (*Алматы, Казахстан*)
29. Казахский национальный женский педагогический университет (*Алматы, Казахстан*)
30. Казахский национальный медицинский университет имени С.Д. Асфендиярова (*Алматы, Казахстан*)
31. Казахский национальный педагогический университет им. Абая (*Алматы, Казахстан*)
32. Казахский национальный университет им. аль-Фараби (*Алматы, Казахстан*)
33. ТОО «Каратау» АО «НАК «Казатомпром» (*Шымкент, Казахстан*)
34. АО «Казахстанско-Британский технический университет» (*Алматы, Казахстан*)
35. Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова (*Караганда, Казахстан*)
36. Каунасский технологический университет (*Каунас, Литва*)
37. China University of Petroleum (*Beijing, China*)
38. Кокшетауский государственный университет им. Ш.Уалиханова (*Кокшетау, Казахстан*)
39. Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата (*Кызылорда, Казахстан*)
40. Department of Chemistry, Marmara University (*Istanbul, Turkey*)
41. Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия» (*Караганда, Казахстан*)
42. Московский Горный Институт НИТУ МИСиС (*Москва, Россия*)

43. Научно-исследовательский институт травматологии и ортопедии (*Нур-Султан, Казахстан*)
44. Научно-технологический парк КазНУ им. аль-Фараби (*Алматы, Казахстан*)
45. Национальная лаборатория Астана (*Нур-Султан, Казахстан*)
46. Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа КазНУ им. аль-Фараби (*Алматы, Казахстан*)
47. АО «Национальный медицинский университет» (*Алматы, Казахстан*)
48. РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК» (*Алматы, Казахстан*)
49. National Cheng Kung University (*Tainan city, Taiwan*)
50. ДГП НИИ «Новых химических технологий и материалов» РГП КазНУ им. аль-Фараби (*Алматы, Казахстан*)
51. Оздоровительный Центр Масимова (*Алматы, Казахстан*)
52. ТОО «РауаНалко» (*Атырау, Казахстан*)
53. Reading School of Pharmacy, University of Reading (*Reading, UK*)
54. Satbayev University (*Алматы, Казахстан*)
55. Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева (*Петропавловск, Казахстан*)
56. ТОО «Семизбай –U» АО «НАК «Казатомпром» (*Акмолинская область, Казахстан*)
57. Талдинская общеобразовательная школа (*Алтай, Россия*)
58. Таразский государственный университет имени М.Х. Дулати (*Тараз, Казахстан*)
59. Universite de La Rochelle (*La Rochelle, France*)
60. Уральский государственный лесотехнический университет (*Екатеринбург, Россия*)
61. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева «НЦ КПМС РК» (*Караганда, Казахстан*)
62. ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа» РГП КазНУ им. аль-Фараби (*Алматы, Казахстан*)
63. Школа инженерии и цифровых наук, Назарбаев Университет (*Нур-Султан, Казахстан*)
64. Физико-технический институт (*Алматы, Казахстан*)
65. Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова (*Шымкент, Казахстан*)

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛЫ ПЛЕНАРНЫХ ЗАСЕДАНИЙ

Е.А. Мамбетказиев ОТЧИЗНА, ПОКЛОНИСЬ ДОСТОИНСТВУ И ЧЕСТИ!	3
А.А. Жарменов КАЗАХСТАНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МИРОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ	5
З.А. Мансуров РАЗВИТИЕ НАНОНАУКИ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ К ТЕХНОЛОГИЯМ	7
С.Е. Кудайбергенов POLYAMPHOLYTES: PAST, PRESENT, PERSPECTIVES	9
I. Kurmanbayeva, A. Konarov, D. Batyrbekuly, A. Mentbayeva, Zh. Bakenov INVESTIGATION OF AQUEOUS LITHIUM-ION BATTERIES	11

СЕКЦИЯ 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Д.Н. Агибаева, Б.Х. Янгитилавова, Э.М. Ли, А.А. Ниязов, С.Т. Шалгымбаев ПУТИ СНИЖЕНИЯ ВЗАИМНЫХ ПОТЕРЬ МЕТАЛЛОВ В РАЗНОИМЕННЫХ КОНЦЕНТРАТАХ	12
А.Д. Алтынбек, К.А. Кадирбеков, К.Т. Тлеуханова, Р.Н. Ажигулова, А.К. Кадирбеков, А.Ж. Прназарова, А.Ж. Абюров, А.А. Рыспаева ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ КИСЛОТНОГО ОБОРОТНОГО РАСТВОРА УРАНОВОГО РУДНИКА ОТ ОТРАВЛЯЮЩИХ ИОНИТ ПРИМЕСЕЙ	14
К.Е. Әбіт, М.К. Наурызбаев ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ СОЛОМЫ РАСТЕНИЯ <i>МИСКАНТУС</i> ДЛЯ СОРБЦИИ ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД	16
Р.Б. Беремжанов, Е.Н. Панова, Ю.Г. Перменев ЛИКВИДАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПОСЛЕДСТВИЙ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ АО «НАК «КАЗАТОМПРОМ»	18
А.А. Ермошкина, Т.В. Новикова, Е.В. Боровикова ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ВАНАДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ РУДАХ, ГОРНЫХ ПОРОДАХ, ПРОДУКТАХ ОБОГАЩЕНИЯ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ	20
А.А. Жарменов, А.Ж. Терликбаева, С.В. Ефремова, А.А. Кабланбеков, К.К. Анарбеков, Л.В. Бунчук, Ю.И. Сухарников, Л.Б. Кушакова, В.А. Шумский ИСПЫТАНИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СПЕЦКОКСА В ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА	22
М.С. Жарликов, М.В. Гурова, Е.Г. Александрова ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ И ВЕЛИЧИНЫ НАВЕСКИ НА ПОТЕРИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ПРИ ИХ ПРОБИРНО-ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ В УГЛЯХ АКТИВИРОВАННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ	24
Ж.К. Каирбеков, И.М. Джелдыбаева, Д.З. Абильмажинова, Малолетнев А.С. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ НИЗКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ИЛОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ ГРЯЗЕЙ (ПЕЛЛОИДОВ)	26

Д.В. Куимов, А.О. Теут, М.А. Федько, Мезенцева С.В. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОХЛОРИНАЦИИ УПОРНОЙ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ В НЕПРЕРЫВНОМ ЗАМКНУТОМ ЦИКЛЕ НА УКРУПНЕННОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ	28
Г.К. Малдыбаев, Р.А. Шаяхметова, А.С. Степаненко, П.А. Осипов, А.А. Мухаметжанова ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКОВЕСНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПРОППАНТОВ	29
С.С. Мукатай, Х.К. Оспанов, А.К. Жусупова НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ	31
А.А. Мұратбекова, А.Б. Тәтеева, Б.М. Манапов, Н.Ж. Сисенбаева ӨНЕРКӘСІП ҚАЛДЫҚТАРЫН ТИІМДІ ӨНДЕУ ЖОЛДАРЫ	33
Х.К. Оспанов, Н. Нуртазина, А. Кадылбекова ПРОГНОЗ РАЗЛИЧИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ СЕРЕБРА	35
Х.К. Оспанов, К.М. Смаилов, Е. Нурулы ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ МИНЕРАЛОВ НИКЕЛЯ	37
Е.К. Мухамбетгалиев, С.О. Байсанов, А.А. Жарменов, Ю. Хайн ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ	39
R.K. Nadirov, L.A. Mussapyrova, G.A. Karamyrzayev MECHANICAL ACTIVATION AND SUBSEQUENT LEACHING OF COPPER SMELTER SLAG	41
А.О. Сыдыков, Е.А. Мазулевский, Н.М. Сейдахметова, Б.А. Сейтханов, А. Сарсенбай СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛОГО БАРИТА ИЗ БАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	43
Х.С. Тасибеков, Р.А. Батиев, Қ.Ә. Әзімхан, Ж.Ж. Бекишев, Б.Б. Буркуманов, М.К. Наурызбаев, М.М. Буркитбаев ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ РУДНИКА «КУЛАНДЫ» АО «СП «АКБАСТАУ»	45
T.N. Khavaza, Z.T. Ibraimov, R.R. Tokpayev, E.V. Zlobina, M.K. Nauryzbayev LEACHING OF RARE EARTH ELEMENTS (REES) FROM KAZAKHSTAN PHOSPHOGYPSUM	47
А. Хамидоллаева, В.И. Капралова СИНТЕЗ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ АКТИВАЦИЕЙ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ	49
С.К. Ыдырышева, Ш.Н. Кубекова, В.И. Капралова, Б.Б. Анапияев, Г.Т. Ибраимова ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕФОСФАТНОГО ПРОДУКТА НА РОСТ И СКОРОСПЕЛОСТЬ СОРГО В АРИДНЫХ УСЛОВИЯХ ЮГО-ВОСТОКА КАЗАХСТАНА	51
А.Д. Алтынбек, К.А. Кадирбеков, А.К. Кадирбеков, А.Ж. Прназарова, А.Ж. Абюров, А.А. Рыспаева, К.Т. Тилеуханова, Р.Н. Ажигулова ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТА НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СЛАБОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ УРАНОВОГО ПРЕДПРИЯТИЯ	53

СЕКЦИЯ 2. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

А.П. Ауешов, К.Т. Арынов, А.К. Диканбаева, У. Берикова РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА НА ПРОМЫШЛЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАГНИЯ	55
--	----

А.К. Баешова, Ф.М. Жұмабай, Ә.М. Қоңыратбай, А.Б. Абукасова, М.Ш. Шакенова, А. Баешов КЕЙБІР p- ЖӘНЕ d-МЕТАЛДАРДЫҢ ҚОСЫЛЫСТАРЫН АЛУДЫҢ ЖАҢА ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ ЖӘНЕ ОСЫ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ҚОЛДАНЫЛУЫ	57
А.К. Баешова, А. Баешов, Ф.М. Жұмабай, Г. Изтлеуов ТИТАННЫҢ МЕТАЛЛ ТҮРІНДЕГІ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТӘСІЛМЕН ОНЫҢ ҚОСЫЛЫСТАРЫН АЛУ	59
А.К. Баешова, С. Молайған, А. Баешов СУТЕКТІҢ СУЛЫ ЕРІТІНІДІЛЕРДЕН АЛЮМИНИЙ ҚАТЫСЫНДА БӨЛІНУІНЕ МЕТАЛЛ КАТИОНДАРЫ МЕН АНИОНДАРДЫҢ ӘСЕРІ	61
Б.Д. Балгышева, А.Н. Жамангараева, С. Ағзамова, Н.Т. Жарылкасын, Д.Ғ. Балтабаева ҚҰРАМЫНДА Mn - БАР МИКРОТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ВЕРМИКУЛИТ НЕГІЗІНДЕ АЛУ	63
Бахадур А.М., Уралбеков Б.М., Кох К.А. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КЕСТЕРИТА В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ	65
Л.К. Бейсембаева, С. Хамитова, А. Маратова ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ХИМИЧЕСКИЕ МЕЛИОРАНТЫ	67
Л.К. Бейсембаева, А. Байносерова, А.А. Керимбеков, С.А. Сыдыкбаева ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ БОРА БИНАРНОЙ СМЕСЬЮ ЭКСТРАГЕНТОВ	69
А. Болд, Л.А. Фогель, В.Н. Стацюк, Л.Р. Сасыкова ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МОЛИБДЕНА НА СОСТОЯНИЕ ОКСИДНО-ЦИРКОНИЕВЫЙ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬНОЙ ОСНОВЕ	71
Ө.Ж. Жүсіпбеков, Г. Токтар, Г.О. Нұрғалиева, А.Ө. Жумадуллаева, Л.М. Уйрекбаева ФОСФАТ ИОНДАРЫМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ГУМИН ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН АНЫҚТАУ	73
А.К. Кадирбеков, К.И. Иманбеков, К.А. Кадирбеков, М. Молдабаев, А. Жеңісбек, А. Батырбаева КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО СУПЕРКИСЛОТОЙ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА	75
Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева, Б.К. Касенов, Е.Е. Куанышбеков НОВЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ КОБАЛЬТО (НИКЕЛИТО) КУПРАТО-МАНГАНИТЫ ЛАНТАНА, ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	77
С.Қ. Кунтубек, Г.С. Татыханова БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ СИНТЕТИКАЛЫҚ ПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕ ГИБРИДТІ КОМПОЗИТ ТҮЗУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ	79
А.С. Масалимов, Н.В. Колчева, А.Т. Шалдыбаева, Ф.Ж. Абилканова, С.Н. Никольский АВ-INITIO ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЛИНЕЙНОГО ДИМЕРА МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ	81
Н.А. Нурсапина, Н.Б. Солтангазиев, О.И. Пономаренко, И.В. Матвеева КОЭФФИЦИЕНТ КОРНЕВОГО БАРЬЕРА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОВОЩНЫХ КУЛЬТУРАХ	83
Л.Р. Сасыкова, А.А. Батырбаева, К.О. Шарипов, М.Ш. Ахметкалиева, Е.А. Аубакиров, Р.Н. Ажигулова, Н.С. Сейілханова, А.М. Ботанова АНТРОПОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ НА ТЕРРИТОРИИ ВОСТОЧНО-КАЗАХСТАНСКОЙ ОБЛАСТИ (КАЗАХСТАН)	85
Т.Т. Төлебаев, А.И. Ниязбаева, Д.Е. Нұрғожа, Л.М.Түгелбаева, Р.К. Ашкеева АҒАШ СҮРЕКТЕРІН КҮКІРТ БАЛҚЫМАСЫМЕН СІңІРЕ ОТЫРЫП ҚОЛДАНЫЛУ МЕРЗІМІН АРТТЫРУ	87

А.А. Утешева, А.Д. Жора, Ю.В. Гражулявичюс, А.О. Косунов, М.П. Копбаева, Т.К. Джумадилов ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТОЙ СТРУКТУРЫ КИСЛОТНОГО И ОСНОВНОГО ГИДРОГЕЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЦЕРИЯ	89
Б.Х. Хазиханова ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФОСФАТОВ МАРГАНЦА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА-АЦЕТАТ МАРГАНЦА- ВОДА	91
К.А. Шораева, Б.К. Масалимова, В.А. Садыков ОЦЕНКА СОРБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ	93
С.М. Романова ВКЛАД БЕРЕМЖАНОВА БАТЫРБЕКА АХМЕТОВИЧА В РАЗВИТИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ КАЗАХСТАНА	95

СЕКЦИЯ 3. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

И.Н. Ануарбекова, Е.С. Сычева, А.Т. Утеулиева, М.С. Муканова, Т.М. Сейлханов СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС ВКЛЮЧЕНИЯ 1-МЕТИЛ-4-(3-(НАФТИЛ-1-ОКСИ)ПРОП-1-ИНИЛ)ПИПЕРИДИН-4-ОЛА В СУЛЬФОТИРОВАННЫЙ АРАБИНОГАЛАКТАН	97
Н.О. Аппазов, Б.М. Базарбаев, Р.У. Жаппарбергенов, Б.М. Диярова, А.Т. Шурагазиева, Н.И. Акылбеков ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ РИСОВОЙ СОЛОМЫ И НЕФТЕШЛАМА	99
Д.К. Асканова, А.К. Умбетова, К.Т. Абидкулова, Г.Ш. Бурашева МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РАСТЕНИЯ КУРЧАВКА ПРУТЬЕВИДНАЯ (ATRAPNAXIS VIRGATA)	101
F.Zh. Akhmetova, L.R. Sassykova, Zh.Kh. Tashmukhambetova, Y.A. Aubakirov, N.M. Tilla THERMO-CATALYTIC RECYCLING PROCESSING OF POLYMER WASTE OVER CATALYSTS BASED ON MODIFIED NATURAL ZEOLITES	103
Э.Қ. Багадилов, Chien-Hsiang Chang, Ж. Токтарбай, Қ.Ж. Әбдиев МЕТАКРИЛЭФИРІ ТУЫНДЫЛАРЫ НЕГІЗІНДЕ БОЙЫНДА БИОЦИДТІК ҚАСИЕТІ БАР ФЛОКУЛЯНТ	105
Н.Ж. Балпанова, М.И. Байкенов, Д.Е. Айтбекова, А. Түсіпхан СИМПСОН ӘДІСІНІҢ ҚОЛДАНЫЛУЫМЕН КИНЕТИКАЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРДІҢ АНЫҚТАЛУЫ	107
Т.К. Джумадилов, Б. Тотхускызы, Ю.В. Гражулявичюс ВЛИЯНИЕ ВЗАИМНОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА НА ИХ СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ИТТРИЯ	109
Т.К. Джумадилов, Л.К. Ысқақ, Н.О. Мырзахметова, О.В. Суберляк, И.С. Сапарбекова, А. Жора ОСОБЕННОСТИ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ВЗАИМНОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА	111
К.А. Досжанова, А.Б. Куандыкова, А.М. Нургожаева, Б.Ж. Джембаев СИНТЕЗ НОВЫХ АМИНОФОСФОНАТОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ПУДОВИКА	113
Е.Е. Ergozhin, В.Е. Begenova, Т.К. Chalov, К. Kh. Khakimbolatova NEW MACROPOROUS ANION EXCHANGER FOR SELECTIVE RECOVERY OF DIVALENT CATIONS OF HEAVY METALS	115

A.N. Yessirkepova, R.K. Rakhmetullayeva, P.I. Urkimbayeva, Z.A. Kenessova, Zh.R. Urkimbayeva SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE MATERIALS BASED ON GRAFT COPOLYMERS OF CHITOSAN	117
А.О. Жапекова, А. Аширова, А. Қахарман, А. Баккара, Н.Н. Мофа ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ ЛЕЧЕБНО-КОСМЕТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АГАР-АГАРА	119
Т.Е. Жарқынбек, Ю.Ю. Ким, Н.У. Қыстаубаева, В.К. Ю, Т.Е. Ли ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОРОГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПИПЕРИДИНОКСИФОСФОНАТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ УДОБРЕНИЙ	121
Т.Р. Зияева, Н.А. Ан, Г.И. Бойко, Н.П. Любченко, Р.Г. Сармурзина ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ	123
А.А. Имашева, С.К. Кабдрахманова, А.И. Шибанова, К. Акатан, Е. Шаймардан, Ж.А. Оспанова СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО РАСТВОРА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ КЛЕТОЧНОГО МАТЕРИАЛА	125
Г.М. Имекова, С.Б. Рахмадиева, А.К. Аширбекова ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕСТЕНИЯ <i>CALLIGONUM ARHYLLUM</i> (PALL) GUERKE	127
Ұ.Б. Исаева, Г.С. Ахметова, Қ.Д. Пралиев, У.М. Датхаев, Омырзаков М.Т. ПИПЕРИДИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ ҚАТАРЫНАН ЖАҢА ДӘРІЛІК ПРЕПАРАТТАРДЫ ІЗДЕУ	129
А.Н. Искандеров, Р.Н. Жорабеков, А.М. Касымова, М.Т. Нуртаева, Н. Мерхатұлы АРИЛИРОВАНИЕ ГВАЯНОЛИДА ЭСТАФИАТИНА СОЧЕТАНИЕМ ХЕКА	131
А.Н. Искандеров, Р.Н. Жорабеков, А.М. Касымова, М.Т. Нуртаева, Н. Мерхатұлы СИНТЕЗ НОВЫХ АРИЛАЗУЛЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ КУМАДЫ	133
Б.А. Касенова, С.Д. Дузелбаева, З.С. Ахатова, С.Р. Конуспаев ГИДРОЛИЗ НЕОЧИЩЕННОГО ШЕРСТНОГО ЖИРА (ЖИРОПОТА) В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ	134
Ж.А. Кошетова, Н.А. Жуманова, А.Е. Малмакова, К.Д. Пралиев, Т.М. Сейлханов, В.К. Ю НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛИНОПИПЕРИДИНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МОДУЛЯТОРЫ СЕРОТОНИНА И/ИЛИ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА	136
А.Б. Куандыкова, К.А. Досжанова, Б.Ж. Джиембаев ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1-ЭТИНИЛ-1-АМИНОЦИКЛОГЕКСАНА	138
А.Б. Қалдыбаева, А.Е. Малмакова, В.К. Ю, К.Д. Пралиев, Т. Ли, Г.Д. Байбатырова СИНТЕЗ И РОСТСТимулирующая АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСА ДИЭТИЛ[(3-(1H-ИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)ПРОПИЛАМИНО)(2-ФТОРФЕНИЛ)МЕТИЛ] ФОСФОНАТА С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ	140
А.Ғ. Қожантаева, А.Т. Байгазиева, С.Б. Рахмадиева <i>CHAMERION LATIFOLIUM</i> (L.) БИОЛОГИЯЛЫҚ АКТИВТІ ЗАТТАРЫН ЗЕРТТЕУ	142
А. Қыдырмолла, С. Кабдрахманова, М. Абилев, Ж. Ибраева, А. Вураско ҚАРАСОРА (<i>CÁNNABIS</i>) ӨСІМДІГІНЕН ОРГАНОСОЛЬВЕНТТІК ӨДІСПЕН ЦЕЛЛЮЛОЗА АЛУДЫҢ ТИІМДІ ЖАҒДАЙЫН АНЫҚТАУ	144
В.Д. Назарова, А.У. Бектемисова, В.И. Усков СОЗДАНИЕ ФИТОПРЕПАРАТА «ВИТИН» И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ	146
З.О. Малимбаева, И.С. Сапарбекова, Т.К. Джумадилов НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОНИТА КУ 2-8 С АНИОНИТОМ АВ -17	148

Г.А. Мун, В.В. Хуторянский, Р.А. Мангазбаева, Г.Ж. Елигбаева, Е.М. Шайхутдинов ДИЗАЙН И ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ НОВЫХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЛИНЕЙНОЙ И СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ	150
К.С. Надиров, Г.Ж. Бимбетова, С. Акберды, К. Аллавердыев ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТЕРИФИЦИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ СОАСПТОКА В РЕЦЕПТУРЕ БУРОВОГО РАСТВОРА	152
В.В. Поляков, С.М. Адекенов, Ш.А. Баймагамбетов, Д.С. Мокшин ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ПЕРЕВЯЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕВЕРО-КАЗАХСТАНСКОЙ ОБЛАСТИ	154
Б.С. Селенова, С.К. Кабдрахманова, Е. Шаймардан, С.Ж. Сабырова РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПХБ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОБЪЕКТОВ	156
А.В. Смолобочкин, А.С. Газизов, К.А. Досжанова, А.Б. Куандыкова, Б.Ж. Джиембаев, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик СИНТЕЗ НОВЫХ α -АМИНОФОСФОНАТОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА	158
Л.М. Сугралина, Л.К. Салькеева, Е.В. Минаева, А.В. Омашева, И.С. Толепбек ТИАЗОЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГЛИКОЛУРИЛА В МОДИФИКАЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ФОРПОЛИМЕРОВ	160
Б.Н. Сурымбаев, Е.С. Каналы, М.Д. Акжаркенов, Л.С. Болотова, С.Т. Шалгымбаев СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЕНТОВ	162
Е.С. Сычева, М.С. Муканова, В.К. Ю, К. Жанжакова, Т.М. Сейлханов МЕСТНОАНЕСТЕЗИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ 4-ФЕНИЛНАФТОКСИБУТИНИЛПИПЕРАЗИНОВ	164
Ж.Н. Уванисканова, Г.А. Сейтимова, Ю.А. Литвиненко, Г.Ш. Бурашева, М.К. Наурызбаев БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА КАЗАХСТАНСКОГО ВИДА МОРКОВИ СОРТА КАРОТЕЛЬ	166
Т.В. Харламова, Р.Б. Сейдахметова, К.Д. Пралиев ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПУРПУРИНА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ НАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, И ИХ АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ	168
К.М. Шалмагамбетов, <u>Х.А. Суербасев</u>, Г.Ж. Жаксылыкова, Н.Ж. Кудайбергенов, Б.Г. Ауганбек КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИАРЕНОВ ЩЕЛОЧНЫМИ СОЛЯМИ АЛКИЛУГОЛЬНЫХ КИСЛОТ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	170

СЕКЦИЯ 4. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, НАНОМАТЕРИАЛЫ

Р.Г. Абдулкаримова, Н.М. Асанбек, Х.М. Болатбекова САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВ БОРИДОВ ТИТАНА И ХРОМА	172
Б. Бакболат, К.М. Ыскак, Д. Бактибаева, Ф.Р. Султанов, Ч.Б. Даулбаев СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ SrTiO_3 , ДОПИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА	174
И.М. Вонгай, И.В. Танцерева, Р.Г. Абдулкаримова, Н.Т. Мақұлбек КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПРЕССОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В ПИРОТЕХНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ	176

М.Б. Дергачева, Г.М. Хусурова, Д.С. Пузикова СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК CuBi_2O_4	178
B. Kaidar, G. Smagulova, B. Elouadi, Z. Mansurov OBTAINING OF NANOSTRUCTURED BIOCOSMOSITE FEED ADDITIVES	180
S. Kalybekkyzy, N. Kassenova, Al-Farabi Kopzhasar, M.V. Kahraman, Zh. Bakenov, A. Mentbayeva POLYMER COMPOSITE ELECTROLYTES FOR LITHIUM-ION BATTERIES	181
Б.Т. Лесбаев, Н. Рахымжан, Н. Момытбеков, Н.Г. Приходько, З.А. Мансуров ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ПРИ КОАКСИАЛЬНОМ ГОРЕНИИ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВ	183
А. Муканова, А. Серикказыева, А. Нурпейсова, Ж. Бакенов РАЗРАБОТКА КРЕМНИЕВЫХ АНОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ МИКРОАККУМУЛЯТОРОВ	184
A. Nurgain, M. Nazhipkyzy, A.A. Zhaparova, A.R. Seitkazinova, B.T. Lesbayev, N.G. Prikhodko, R.R. Nemkayeva MULTIWALL CARBON NANOTUBES ON DIATOMITE	185
А. Нурпейсова, А. Муканова, Ж. Бакенов РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ	187
M.I. Tulepov, G.A. Spanova, M. Tureshova, A. Tasimkhanova, M. Shaimakhan, Elamanov A., S.Y. Gabdrashova, F.Y. Abdrakova SYNTHESIS OF COAL BRIQUETTES IN POLYMER MATRIX	188
Т.О. Хамитова, А.С. Давренбекова СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕН-(ПРОПИЛЕН)-ГЛИКОЛМАЛЕИНАТОВ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ	190
Н.В. Хан, М.С. Мадикасимова, М.М. Буркитбаев, Ф.Х. Уракаев СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА S-AgCl МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ СЕРЫ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ИЗ РАСТВОРА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ	192
Г.М. Хусурова, М.Б. Дергачева, К.А. Уразов, А.Р. Тамеев, О.Л. Грибкова, К.А. Мить ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИАНИЛИНА И $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	194

СЕКЦИЯ 5. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Р.Ш. Абдинов, Г.Б. Тулемисова, А.К. Оралова СОДЕРЖАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЖАЙЫК - КАСПИЙСКОГО БАССЕЙНА	196
М.Н. Әбдікәрімов, Р.Х. Тұргумбаева, Қ.М. Сахиева МҰНАЙБИТУМДЫ ЖЫНЫСТЫ ТЕРМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН ЗЕРТТЕУ	198
Т.М. Бекбасов ЭФФЕКТИВНАЯ ТРАНСПОРТИРОВКА НЕФТИ В УСЛОВИЯХ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ. ДЕПРЕССОРНАЯ ПРИСАДКА «РАНДЕП-5102»	200
N.A. Buzayev, Y.A. Aubakirov, L.R. Sassykova, Zh.A. Suindikov PRODUCTION OF LOW SULFURE COKE FROM HEAVY OIL RESIDUES	202
N.S. Demeubayeva, P.V. Kenyaikin, G.I. Boyko, N.P. Lyubchenko, R.G. Sarmurzina NOVAL COMPOSITE FORMULATIONS BASED ON ACTIVATED ALUMINUM FOR THE DESULFURIZATION OF HEAVY HYDROCARBONS	204

К. Dossumov, G.E. Ergazieva, A.V. Mironenko, B.T. Ermagambet, M.M.Telbayeva, L.K. Myltykbayeva, Zh.M. Kassenova OXIDE CATALYSTS FOR PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS AND ITS CONVERSION TO LIQUID HYDROCARBONS	206
Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Б.Е. Бегенова, Т.В. Ковригина МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	208
Н. Жалғасұлы, А.В. Когут, А.А. Исмаилова ҚИЯҚТЫ ҚОҢЫР КӨМІРІН ҚАЙТА ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ	210
З.Т. Жексенбаева, С.А. Тунгатарова, К. Касымхан, Т.С. Байжуманова, Р.О. Сарсенова, Г.Н. Кәуменова ТАБИҒИ ГАЗ – МЕТАНДЫ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА ЖАҒУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ	212
К.А. Кадирбеков, О.К. Югай, А.П. Серебрянская, Г. Абдюсупов, М. Молдабаев ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК К БЕНЗИНАМ НА КАТАЛИТИЧЕСКИ «УМНЫХ СИСТЕМАХ» (INTELLIGENT SYSTEMS)	214
Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смагулова, А.С. Малолетнев, Д. Тулепова, Г.Т. Ермекбаева ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СМОЛЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ПОЛУКОКСОВАНИЕМ ШУБАРКОЛЬСКОГО КАМЕННОГО УГЛЯ	216
Ж.К. Каирбеков, А.С. Малолетнев, Н.Т. Смагулова, А. Женискызы, Ф.А. Доскалиева ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСИ КОКСОХИМИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА И НАФТАЛИНОВОЙ ФРАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЯНОГО ПАРА	218
Ж.К. Каирбеков, С.М. Суймбаева, М. Мананов ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ПРОДУКТОВ ОЖИЖЕНИЯ УГЛЯ МАМЫТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	220
Ж.К. Кайырбеков, Б.С. Кубенова, Ш. Сариева ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И ГЕКСИНА-2 НА МНОГОКОМПОНЕНТНЫ СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	222
С.Р. Конуспаев РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО И ЖИВОТНОГО СЫРЬЯ	224
Л.У. Кребаева, Ж.Д. Алғабас, С.Р. Конуспаев ҰЗЫНТІЗБЕКТІ α-ОЛЕФИНДЕР АЛУ ҮШІН ШАНҚАНАЙ КЕН ОРНЫНЫҢ ТАБИҒИ ЦЕОЛИТІ НЕГІЗІНДЕГІ КРЕКИНГ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ	226
С.К. Мырзалиева, Ж.Т. Бағашарова, Ш.К. Акильбекова, Д.Т. Балпанова СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТАНДАРТНЫХ МЕТОДИК, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ	227
С.К. Мырзалиева, Ж.Т. Бағашарова, Ш.К. Акильбекова ЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБЕНИЗИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ	229
Ә. Нұрлан, М. Шаймардан, С.Р. Конуспаев ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА БЕНЗИН АЛУ ҮШІН Rh/SIRAL-40 КАТАЛИЗАТОРЫ ҚАТЫСЫНДА БЕНЗОЛДЫ ГИДРЛЕУ	231
Ш.А. Отеули, Г.К. Малдыбаев, С.Б. Нуржанова, Е.К. Онгарбаев, Quan Shi ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ТЕРМОАДСОРБЦИОННОЙ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ ГУДРОНА	233

А.Т. Сагинаев, А.К. Апендина, Е.Б. Досмурзина ГЕНЕРАЦИЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОКИПЯЩИХ ФРАКЦИЙ ЖАНАЖОЛСКОЙ НЕФТИ	235
L.R. Sassykova, N.E. Maximov, M. S. Ilmuratova, A.T. Raiyssov, A. Y. Yerzhanov, S.M. Syzdykova, Y.A. Aubakirov, S.A. Tungatarova SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS ON THE SUPPORTED CATALYSTS IN THE LIQUID PHASE	237
А.Б. Сейсембекова, Ж.К. Мылтыкбаева, Д. Мухталы ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ПРИРОДНЫХ ПОРФИРИНОВ ИЗ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАЖАНБАС	239
С.К. Танирбергенова, Д.А. Тугелбаева, Г.М. Молдажанова, З.А. Мансуров ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА	241
Д.Б. Тлеугабылова, А.Т. Айтжан, Е.Д. Ашимова, С.Р. Конуспаев МҰНАЙ ӨНДЕУ КЕЗІНДЕГІ ІЛЕСПЕ ГАЗДАРДЫ МОДЕЛЬДЕУШІ ЖЕҢІЛ АЛКАНДАРДЫ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРҒЫШ ОРТАДА КОНВЕРСИЯЛАУ	243
СЪЕЗД ПОДДЕРЖАЛИ	245
ПАРТНЕРЫ СЪЕЗДА	253
ОРГАНИЗАЦИИ – УЧАСТНИКИ СЪЕЗДА	254
СОДЕРЖАНИЕ	256

Сверстано с авторских оригиналов. Ответственность за научное содержание, стилистические, грамматические и пунктуационные ошибки несут авторы.

Издание распространяется в электронном формате.

Издание Казахского национального университета им. аль-Фараби
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71