

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

3 (67)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019



Журналдың негізін қалаушы және бас редакторы – Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі, ғылым және техника саласындағы Мемлекеттік сыйлықтың лауреаты, ғылымға еңбек сіңірген қайраткер, Қазақстан Республикасының еңбек сіңірген өнертапқышы, химия ғылымдарының докторы, профессор, Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтының Бас директоры
ЕДІЛ ЕРҒОЖАҰЛЫ ЕРҒОЖИН

Основатель и главный редактор Журнала – академик Национальной академии наук Республики Казахстан, лауреат Государственной премии в области науки и техники, Заслуженный деятель науки, Заслуженный изобретатель Республики Казахстан, доктор химических наук, профессор, Генеральный директор ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова **ЕДИЛ ЕРҒОЖАЕВИЧ ЕРҒОЖИН**

The founder and Editor-in-Chief of the Journal is the Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Laureate of the State prize in science and technics, Honored scientist, Honored inventor of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, Professor, General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor **EDIL ERGOZHAEVICH ERGOZHIN**

Журналдың негізін қалаушы және бас редакторы
Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі
ЕДІЛ ЕРҒОЖАҰЛЫ ЕРҒОЖИН

Редакция алқасы:

Ө.Ж. Жүсіпбеков – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты Бас директорының бірінші орынбасары, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, бас редактордың орынбасары

Б.Н. Абсадыков – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты Бас директорының орынбасары, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, бас редактордың орынбасары

Жауапты хатшы:

А.Е. Малмакова – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтының бас ғылыми хатшысы, PhD докторы

Редакция кеңесінің мүшелері:

А.Р. Хохлов – Ресей ғылым академиясының (РФА) вице-президенті, РФА академигі; **М.П. Егоров** – РФА Н.Д. Зелинский атындағы Органикалық химия институтының директоры, РФА академигі; **В.С. Солдатов** – Беларусь Ұлттық ғылым академиясының академигі; **Е.Ф. Панарин** – РФА корреспондент-мүшесі; **М.Ж. Жұрынов** – «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» республикалық қоғамдық бірлестігінің президенті («ҚР ҰҒА» РҚБ), ҚР ҰҒА академигі; **И.К. Бейсембетов** – Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университетінің ректоры, ҚР ҰҒА академигі; **Қ.Ж. Пірәлиев** – ҚР ҰҒА академигі; **Д.Х. Халиков** – Тәжікстан Республикасы Ғылым академиясының академигі; **М.А. Асқаров** – Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының академигі; **Э.Б. Зейналов** – Әзірбайжан Ұлттық ғылым академиясының корреспондент-мүшесі; **Брахим Елоуди** – Де Ла Рошель университетінің профессоры (Франция Республикасы); **В.М. Дембицкий** – РФА Н.Д. Зелинский атындағы Органикалық химия институты, Ресей жаратылыстану ғылымдары академиясының академигі, химия ғылымдарының докторы, профессор; **Х. Темель** – Дикле университеті Табиғи және қолданбалы ғылымдары жоғары мектебінің директоры және фармацевция факультетінің деканы, профессор (Түркия Республикасы); **Б.С. Закиров** – Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Жалпы және бейорганикалық химия институтының директоры, химия ғылымдарының докторы, профессор (Өзбекстан Республикасы); **Г.А. Мун** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **К.Б. Ержанов** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **Д.С. Бержанов** – техника ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **Б.Т. Өтелбаев** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **С.У. Усманов** – техника ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы)

«Қазақстанның химия журналы» Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық келісім министрлігінде (2003 жылғы 25-маусымдағы № 3995-Ж бұқаралық ақпарат құралдарын тіркеу туралы куәлік), Париждегі ISSN халықаралық орталығында (2005 жылғы 6-тамыздағы нөмірі ISSN 1813-1107) тіркелген және Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған (2013 жылғы 15-наурыздағы № 532 бұйрық) ғылыми жұмыстардың негізгі нәтижелерін басып шығару үшін жарияланымдар тізіміне енгізілген.

Редакцияның мекен-жайы:

050010 (A26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қаласы, Ш. Уалиханов көшесі, 106.

Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты,

Факс: 8-727-291-24-64. E-mail: ics_rk@mail.ru

Основатель и главный редактор Журнала
академик Национальной академии наук Республики Казахстан
ЕДИЛ ЕРГОЖАЕВИЧ ЕРГОЖИН

Редакционная коллегия:

У.Ж. Джусипбеков – Первый Заместитель Генерального директора ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, член-корреспондент НАН РК, заместитель главного редактора

Б.Н. Абсадыков – Заместитель Генерального директора ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, член-корреспондент НАН РК, заместитель главного редактора

Ответственный секретарь:

А.Е. Малмакова – Главный ученый секретарь ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, доктор PhD

Члены редколлегии:

А.Р. Хохлов – Вице-президент Российской академии наук (РАН), академик РАН;
М.П. Егоров – Директор Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, академик РАН; **В.С. Солдатов** – академик Национальной академии наук Беларуси;
Е.Ф. Панарин – член-корреспондент РАН; **М.Ж. Журинов** – Президент Республиканского общественного объединения «Национальная академия наук Республики Казахстан» (РОО «НАН РК»), академик НАН РК; **И.К. Бейсембетов** – Ректор Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева, академик НАН РК;
К.Д. Пралиев – академик НАН РК; **Д.Х. Халиков** – академик Академии наук Республики Таджикистан; **М.А. Аскарлов** – академик Академии наук Республики Узбекистан;
Э.Б. Зейналов – член-корреспондент Национальной академии наук Азербайджана;
Брахим Елоуди – профессор Университета Де Ла Рошеля (Французская Республика);
В.М. Дембицкий – Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, академик Российской академии естественных наук, доктор химических наук, профессор; **Х. Темель** – Директор Высшей школы естественных и прикладных наук университета Дикле и декан фармацевтического факультета, профессор (Турецкая Республика); **Б.С. Закиров** – Директор Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, доктор химических наук, профессор (Республика Узбекистан); **Г.А. Мун** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **К.Б. Ержанов** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **Д.С. Бержанов** – доктор технических наук, профессор (Республика Казахстан); **Б.Т. Утельбаев** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **С.У. Усманов** – доктор технических наук, профессор (Республика Казахстан)

«Химический журнал Казахстана» зарегистрирован Министерством культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан (свидетельство о постановке на учет средств массовой информации № 3995-Ж от 25 июня 2003 г.), Международным центром ISSN в Париже (регистрационный номер ISSN 1813-1107 от 6 августа 2005 г.) и включен в Перечень изданий для публикации основных результатов научной деятельности, рекомендованный Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК (приказ № 532 от 15 марта 2013 г.).

Адрес редакции:

050010 (A26F3Y1), Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химических наук имени А.Б. Бектурова,
Факс: 8-727-291-24-64. E-mail: ics_rk@mail.ru

© АО «Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова», 2019

Подписной индекс **75241** в Каталоге газет и журналов АО «Казпочта» или в дополнении к нему.

The Founder and Editor-in-Chief of the Journal
Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan
EDIL ERGOZHAEVICH ERGOZHIN

Editorial team:

U.Zh. Dzhusipbekov – First Deputy General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Deputy of Editor-in-Chief

B.N. Absadykov – Deputy General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Deputy of Editor-in-Chief

Executive Secretary:

A.E. Malmakova – Chief Scientific Secretary of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, PhD

Members of the editorial board:

A.R. Khokhlov – Vice-President of the Russian Academy of Sciences (RAS), Academician of RAS; **M.P. Egorov** – Director of Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Academician of RAS; **V.S. Soldatov** – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus; **E.F. Panarin** – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences; **M.Zh. Zhurinov** – President of the Republican Public Association «National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» (RPA «NAS RK»), Academician of NAS RK; **I.K. Beisembetov** – Rector of the Kazakh National Research Technical University after K.I. Satpayev, Academician of NAS RK; **K.D. Praliyev** – Academician of NAS RK; **D.Kh. Khalikov** – Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan; **M.A. Askarov** – Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan; **E.B. Zeynalov** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Azerbaijan; **Brahim Elouadi** – Professor of University De La Rochelle (French Republic); **V.M. Dembitsky** – Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor; **H. Temel** – Director of Dicle University Graduate School of Natural and Applied Sciences and Dean of Pharmacy Faculty, Professor (Republic of Turkey); **B.S. Zakirov** – Director of Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Uzbekistan); **G.A. Mun** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **K.B. Erzhanov** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **D.S. Berzhanov** – Doctor of Technical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **B.T. Utelbaev** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **S.U. Usmanov** – Doctor of Technical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan)

«**Chemical Journal of Kazakhstan**» was registered by the Ministry of Culture, Information and Public Consent of the Republic of Kazakhstan (certificate on registration of mass media No. 3995-Ж dated June 25, 2003), ISSN International Center in Paris (registration number ISSN 1813-1107 from 6 August 2005) and included in the List of Publications for publication of the main results of scientific activity, recommended by the Committee for Control in Education and Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Order No. 532 of March 15, 2013).

Address of the Editorial board:

050010 (A26F3Y1), Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh. Ualikhanov str., 106,
A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor,
Fax: 8-727-291-24-64. E-mail: ics_rk@mail.ru

Е. Е. ЕРГОЖИН, Т. К. ЧАЛОВ, Т. В. КОВРИГИНА, Е. А. МЕЛЬНИКОВ

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

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И РЫНКА НЕФТЕПРОДУКТОВ В КАЗАХСТАНЕ

Аннотация. В обзорной статье раскрыта общая тенденция развития нефтяной отрасли в Казахстане, дана ее характеристика как одной из основных экономик нефтедобывающих стран. Обобщены литературные данные по становлению нефтеперерабатывающей промышленности и ее современное состояние в Казахстане. Показано, что общемировой тенденцией отрасли является уменьшение разведанных запасов легкой нефти и появление альтернативных источников энергии. В связи с этим дальнейшее развитие нефтеперерабатывающей промышленности направлено на повышение глубины переработки нефти и нефтяных остатков. Поиск новых технологий и катализаторов, стойких к высокому содержанию серы, металлоорганики, парафинов и других примесей, является основной задачей ближайшего будущего. Показано, что нефтеперерабатывающие заводы имеют высочайший уровень водопотребления, который предполагает разработку и внедрение эффективных способов обессоливания сточных вод с целью сокращения их сброса и возвращения части воды в технологический цикл.

Ключевые слова: нефтеперерабатывающая промышленность, водопотребление, обессоливание, сточные воды.

Проблемы экономической оценки потенциала нефтегазового сектора Республики Казахстан. В современном мире зависимость экономики государства от нефтяной промышленности достаточно велика. В условиях, когда нефть стала основным видом энергетического сырья, возросло ее экономическое и политическое значение. Наличие собственных ресурсов нефти, возможность организовать экспорт нефти и нефтепродуктов позволяют различным государствам добиваться значительных успехов в экономическом и социальном развитии. Колебание мировых цен на нефть, конъюнктура на нефтяном рынке приводят к серьезным изменениям в экономической политике как нефтедобывающих стран, так и государств, промышленность которых базируется на импорте нефти.

Нефть представляет собой специфический товар, отличающийся качественными характеристиками (плотностью, химическим и фракционным составом, наличием примесей).

В отличие от других видов горючих ископаемых, нефть относительно легко добывается, транспортируется и перерабатывается в широкую гамму продуктов различного назначения, являясь:

– сырьем для нефтехимии в производстве синтетического каучука, спиртов, полиэтилена, полипропилена, широкой гаммы различных пластмасс и готовых изделий из них, искусственных тканей;

– источником для выработки моторных топлив (бензина, керосина, дизельного и реактивных топлив), масел и смазок, котельно-печного топлива (мазут), строительных материалов (битумы, гудрон, асфальт);

– сырьем для получения ряда белковых препаратов, используемых в качестве добавок в корм скоту для стимуляции его роста.

Нефтепереработка является основной областью использования нефти. Продукция нефтепереработки – бензин, дизельное топливо, керосин, мазут, смазочные масла, кокс, парафины, битум – находит применение во многих отраслях экономики, в том числе в таких, как транспорт (бензин, дизельное топливо, керосин, масла) и энергетика (попутный нефтяной газ, нефтезаводские газы, мазут). Ряд продуктов, получаемых из нефти, практически незаменимы (смазочные масла, битум, парафин). Другие, в частности моторные топлива (бензин, керосин, дизельное топливо), могут заменяться альтернативными видами топлива, например, сжатым или сжиженным природным газом. Однако, несмотря на заметные экологические преимущества сжиженного и сжатого газа как топлива для двигателей внутреннего сгорания, а также меры по стимулированию использования альтернативных видов топлива, традиционные нефтяные моторные топлива продолжают сохраняться как преобладающие виды горючего для автомобилей, тракторов, самолетов, тепловозов и т.п. [1].

В программах действий правительства Республики Казахстан нефтяная и газовая промышленность рассматривается как важнейшая отрасль, призванная увеличить экспортный потенциал страны, способствовать привлечению инвестиций в казахстанскую экономику и положительно воздействовать на смежные отрасли.

Первое месторождение нефти Доссор было открыто в 1905 году И.М. Губкиным. К середине 1960-х годов был открыт второй бассейн – Мангистауский. В нефти его месторождений (Узень, Жетыбай) много парафина, поэтому она становится вязкой даже при комнатной температуре. Для ее транспортировки построили специальный (единственный в мире) трубопровод с подогревом. К концу 70-х годов геологи разведали все неглубокие месторождения, затем были обнаружены нефтяные залежи на большой глубине, под соляными куполами, и месторождения-гиганты.

В начале 80-х годов в Казахстане появился третий нефтегазоносный бассейн – Южно-Торгайский с крупным месторождением Кумколь. В нем содержатся легкозастывающая нефть и природный газ.

Нефтяные компании на территории Казахстана многочисленны. Среди них и крупные транснациональные корпорации, и мелкие частные компании. Самой крупной является АО НК «КазМунайГаз». Это акционерное общество полностью принадлежит государству. В активе АО НК «КазМунайГаз» находятся такие компании, как «Казахойл-Актобе», «Мангистаумунайгаз», «PetroKazakhstan», «Тенгизшевройл» и т.д.

АО НК «КазМунайГаз» – вертикально интегрированная нефтегазовая компания, осуществляющая полный производственный цикл от добычи

углеводородов, их транспортировки и переработки до оказания специализированных сервисных услуг. В ее состав входит около 243 компаний, из них в секторе разведки и добычи – 78 компаний, в транспортировке углеводородов – 47, нефтепереработке и маркетинге – 66 компаний, а также 52 вспомогательные сервисные компании. На АО НК «КазМунайГаз» приходится 26,4 % добычи нефти и газового конденсата; 83,2 % нефтепереработки; 67 % трубопроводной транспортировке нефти; 95,7 % трубопроводной транспортировке природного газа Казахстана. В области переработки и маркетинга компания контролирует все три НПЗ в Казахстане и два в Румынии. В задачи компании входит увеличение собственной доли на местном рынке нефтепродуктов с 18 до 30 % в 2022 г. за счет приобретения активов и строительства новых автозаправочных станций.

Работа трех действующих НПЗ в Атырау, Шымкенте и Павлодаре, суммарная мощность которых составляет около 19,4 млн т нефти в год, во многом ориентирована на импорт сырья [1].

Атырауский НПЗ (АНПЗ) является первым казахстанским предприятием нефтепереработки. Его строительство было начато в 1943 г., а в 1945 г. завод был пущен в эксплуатацию. АНПЗ предназначен для переработки сырой нефти, которая добывается в Казахстане. В 2016 г. производительность по переработке сырой нефти на заводе составила 4,76 млн т. Глубина переработки составила 65,2 %. От общего объема переработки сырья доля светлых нефтепродуктов составила 45,5 %. Впервые в истории завода доля высокооктановых бензинов составила 93,8 %. В данное время завод приступил к модернизации и реконструкции существующих установок с целью повышения объемов и качества производимых нефтепродуктов. После ввода в эксплуатацию комплекса глубокой переработки нефти, продукция АНПЗ станет экологически чистой и будет соответствовать классам Евро-4 и Евро-5. Выпуск высокооктановых бензинов будет увеличен еще в 2-3 раза, авиатоплива – в 8 раз [1, 2].

Потребление основных видов нефтепродуктов в Казахстане за последние 8 лет показывает определенный дисбаланс между структурой производства и спроса на нефтепродукты. В последние годы растет потребление высокооктанового бензина. Так, в настоящее время из 3,5 млн. т ежегодно потребляемого в стране автобензина 69 % приходится на высокооктановый. При этом 32 % потребности в высокооктановом бензине покрывается за счет импорта. Дефицит производства высокооктанового бензина наряду с превышающим внутреннее потребление производством дизельного топлива и мазута показывает, что в сегодняшнем состоянии нефтеперерабатывающая отрасль страны не способна удовлетворить изменившийся спрос на нефтепродукты. В связи с ростом потребления нефтепродуктов в мире и, как следствие, ухудшением экологической ситуации в последние годы предпринимаются меры по снижению вредного воздействия на окружающую среду. Так, в 2000 г. Евросоюз ужесточил требования к бензину и дизельному топливу, связанные с программой экологии автотранспорта ЕВРО-3. С 2005 г.

введены более жесткие нормы по программе ЕВРО-4. Директивой ЕС с 2009 г. введены еще более жесткие требования ЕВРО-5. В этом плане Казахстан, как минимум, на десятилетие отстает от европейских стран. Поэтому правительство предпринимает шаги по ужесточению экологических требований к производимым автомобильным топливам. Это позволит обеспечить экологическую безопасность страны и соответствие отечественной продукции международным стандартам качества.

В частности, вводятся следующие сроки производства соответствующих экологическим нормативам бензина и дизельного топлива:

- экологический этап ЕВРО-2 с 1 января 2010 г.;
- экологический этап ЕВРО-3 с 1 января 2014 г.;
- экологический этап ЕВРО-4 с 1 января 2016 г.

Следовательно, для обеспечения выпуска продукции по новым стандартам актуальной является задача существенного обновления технологических установок на отечественных нефтеперерабатывающих заводах.

Согласно Стратегии вхождения Казахстана в число 50-ти наиболее конкурентоспособных государств мира, одним из приоритетных направлений экономического развития нашей страны является развитие нефтехимического комплекса.

Немаловажная роль в реализации государственной программы «30 корпоративных лидеров Казахстана» отводится АНПЗ, на базе которого реализуются проекты по строительству комплекса по производству ароматических углеводородов с выпуском 133 000 т в год бензола и 496 000 т в год парахсилола и строительство комплекса по глубокой переработке нефти.

В план мероприятий АО НК «КазМунайГаз» по реализации Стратегии Индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2003-2015 годы включена реконструкция АНПЗ со строительством комплексов производства ароматических углеводородов и комплекса глубокой переработки нефти, которая выполнена в 2018 г. В состав комплекса, как базовый процесс глубокой переработки нефти, вошла установка каталитического крекинга остатков в кипящем слое RFCC, целевым назначением которого является получение компонентов высокооктанового бензина (выход – 50-65%, октановое число 92), дизельного топлива, углеводородных газов.

Каталитический крекинг является основным процессом, направленным на углубление переработки нефти. Целевым назначением процесса является получение высококачественного компонента автомобильного бензина с октановым числом 85-93 (ИМ).

При каталитическом крекинге образуется значительное количество газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями. Установки каталитического крекинга являются также поставщиком сырья для химической промышленности: из газойлей крекинга получают сажевое сырье и нафталин, тяжелый газойль может служить сырьем для производства высококачественного «игольчатого» кокса.

Различают каталитический крекинг с движущимся слоем шарикового катализатора и каталитический крекинг с кипящим слоем микросферического катализатора. В структуре бензинового фонда НПЗ, имеющих в своем составе установку FCC (Fluid Catalytic Cracking – каталитический крекинг типа «флюид» с псевдоожиженным слоем микросферического цеолитсодержащего катализатора), значительную роль занимает бензин каталитического крекинга. Его доля может варьироваться от менее 25 % до более чем 70 %. Чаще всего доля бензина каталитического крекинга составляет 35-40 % бензинового фонда НПЗ.

Для условий Атырауского НПЗ, с учетом ведущейся реконструкции, была разработана поточная схема переработки нефти с включением процессов углубленной переработки остаточных фракций и предложена установка каталитического крекинга для производства высокооктанового бензина, дизельного топлива и ценных сжиженных газов, являющихся сырьем для нефтехимических производств. В качестве сырья каталитического крекинга предложено использовать вакуумный газойль, который в данное время не подвергается переработке, а также мазут и гидроочищенный тяжелый газойль коксования [3].

Павлодарский НПЗ (ПНХЗ) введен в эксплуатацию в 1978 г. Завод перерабатывает смесь западносибирской сырой нефти, поступающую по нефтепроводу Омск – Павлодар. Основное технологическое оборудование НПЗ состоит из двух комплексов, включающих следующие установки: атмосферная ректификация, каталитический риформинг, установка гидроочистки газойля, газодиффузионная установка, установка вакуумной перегонки, установка гидроочистки вакуумного газойля, установка каталитического крекинга и газодиффузионная установка. В сентябре 2008 г. на заводе введена в эксплуатацию установка производства водорода, которая позволяет устранить дефицит водородосодержащего газа для гидрогенизационных процессов и, соответственно, значительно улучшать качественные характеристики готовой продукции [1]. ПНХЗ обладает наиболее внушительными мощностями вторичных процессов нефтепереработки среди 3 НПЗ Казахстана, включая установки глубокой переработки (коксования и каталитического крекинга). В отличие от завода в Атырау, мазут здесь не является основным видом продукции: 30 % общего объема выпускаемой продукции ПНХЗ приходится на долю дизельного топлива и 25 % – на долю бензина. В 2016 г. завод переработал 4,59 млн. т сырой нефти. Глубина переработки составила 74,3 %. Доля высокооктановых бензинов составила 84,4 %, т. е. 1034 тыс. т. Продукция ПНХЗ поставляется, главным образом, на нужды сельского хозяйства и горнодобывающей промышленности севера страны, а также в столицу Казахстана [2].

Как известно, Павлодарский нефтехимический завод ориентирован на переработку российской нефти. В настоящее время достигнуты договоренности по поставкам нефти из РФ на ПНХЗ до 1 января 2014 г. Следует отметить, что для России в целом невыгодно поставлять нефть на ПНХЗ, так

как данные поставки осуществляются беспошлинно и бюджет РФ при этом теряет ежегодно более 2 млрд. долл. США. Казахстан же, напротив, заинтересован в развитии взаимоотношений с Россией, поскольку, импортируя сырье из РФ, «высвобождаемую» нефть республика отправляет на экспорт. При этом бюджет и Национальный фонд РК ежегодно получает около 1,5 млрд. долл. США.

Поэтому необходимо либо выстраивать более долгосрочные отношения с Российской Федерацией и компенсировать импорт российской нефти поставками такого же объема из РК в РФ по трубопроводу Атырау – Самара, либо решать вопрос по переориентации производственного процесса на ПНХЗ на переработку казахстанской нефти, что требует привлечения дополнительных инвестиций [4].

Шымкентский НПЗ (ПКОП) введен в эксплуатацию в 1985 г. Перерабатываемая нефть – смесь нефти с Кумкольского месторождения (80 %) и российская нефть западносибирских месторождений (20 %). В настоящее время технологические возможности позволяют производить сжиженные углеводородные газы, автомобильные бензины, дизельные топлива, авиационный керосин, вакуумный газойль и мазут [1]. Завод является не очень высокотехнологичным как ПНХЗ, в основном предназначен для гидроочистки. В 2016 г. на заводе было переработано 4,5 млн. т сырой нефти. При этом 27 % в общем объеме продукции составляло дизельное топливо, а на долю мазута и бензина приходилось примерно по 22 %. Глубина переработки ПКОП согласно с заводским данным в 2015 г. составила 74,98 %. Шымкентский НПЗ обслуживает в основном один из крупнейших мегаполисов страны – Алматы и южные регионы Казахстана [2].

В настоящее время активно прорабатывается вопрос о строительстве четвертого НПЗ, поскольку требования по объему переработки возрастают. При этом учитывается, что переработка нефти в Казахстане на сегодняшний день ориентирована в основном на топливное направление использования сырья. Лишь половина поступающей в переработку нефти используется по своему прямому назначению, остальная же часть сжигается в качестве котельного топлива. Для развития нефтехимического комплекса принята программа модернизации НПЗ и наращивания нефтехимического производства. Создание современной нефтехимической промышленности позволит Казахстану получать не только значительную прибыль, но и ликвидирует многолетние отходы производства, минимизирует потери сырья, вредные выбросы и, тем самым, улучшит экологическую обстановку в стране. Продажа продукции нефтехимии вместо экспорта углеводородов обеспечит получение значительной добавленной стоимости, а также дополнительных доходов бюджета, занятость населения, строительство объектов инфраструктуры, диверсификацию промышленной базы и снижение объемов газа, сжигаемого в факелах.

Суммарный выход продукции при глубокой переработки нефти и газа может быть в несколько раз выше, чем реализация неочищенного продукта.

При этом рассматривается увеличение глубины переработки сырья не путем сооружения новых крупных предприятий, а за счет формирования сетей кластеров малых и средних предприятий вокруг уже действующих. Это придаст импульс развитию сопряженных отраслей экономики, прежде всего машиностроению и металлообработке, стройиндустрии, сервисным услугам [1].

Как известно, Республика Казахстан богата природными ресурсами, в том числе нефтью, углеводородными газами и углем. За годы независимого развития Казахстан вошел в число ведущих производителей и экспортеров нефти в мире, обладая крупнейшими запасами в Каспийском регионе.

Первый Президент Республики Казахстан, Лидер Нации Н. А. Назарбаев в Послании народу Казахстана в 2017 г. «Третья модернизация Казахстана: глобальная конкурентоспособность» отметил, что нефтегазовый комплекс играет важнейшую роль в развитии страны. Он обеспечивает порядка 99 % поступлений в Национальный фонд, свыше 70 % экспорта страны и формирует около четверти ВВП. Это показывает на необходимость дальнейшего развития нефтегазовой отрасли. Со стороны ученых и аналитиков интерес к казахстанской нефтепереработке год за годом непрерывно растет.

География распространения месторождений нефти и газа в Казахстане достаточна обширна. Однако подавляющая часть выявленных ресурсов, извлечение которых в 2005–2015 гг. связывается с транспортировкой по новым нефтепроводным системам на мировые рынки, расположена в Западном Казахстане в материковой и шельфовой зонах. Здесь дислоцируются также практически все крупнейшие нефтедобывающие предприятия, продукция которых в значительной мере ориентирована на экспорт.

Любая нефть, как известно, является комплексным видом сырья, из которого может быть получена широкая гамма нефтепродуктов. В зависимости от того, на каком заводе осуществляется ее переработка, в технологической схеме выпуска продукции преобладает топливное, масляное или смешанное направление. При этом переработка нефти в реальных условиях производится не по принципу извлечения из процесса «разведка – добыча – транспортировка – переработка» максимальной народнохозяйственной пользы, а с позиции загрузки свободных мощностей на том или ином заводе страны [5].

Пути реализации казахстанских нефтей в настоящее время настолько разнообразны, что вопросы их комплексной переработки не решаются в должной степени в практике работы тех производств, где эти нефти являются исходным сырьем для получения конечной продукции. Происходит это по той причине, что мощности и состав технологической части соответствующих НПЗ не ориентированы на извлечение всей гаммы продукции, содержащейся в сырье.

Реальную качественную оценку каждого типа нефти можно дать, зная ее фракционный состав, свидетельствующий о потенциальном содержании

тех или иных видов нефтепродуктов. Благодаря такой информации, появляется возможность осуществлять экономическую оценку «ценности» нефти в зависимости от того, какой выход продукции будет обеспечиваться на каждом конкретном предприятии. Состав фракций в нефтях всех районов нефтедобычи Республики Казахстан позволяет говорить о широких потенциальных возможностях для получения разнообразного ассортимента горючесмазочных материалов, исходного сырья для нефтехимической, микробиологической, химической и других отраслей промышленности. В зависимости от того, по какой схеме осуществляется переработка казахстанских нефтей, варьируется ассортимент конечной и промежуточной продукции [6].

Необходимо при этом учесть, что в процессе переработки по топливной схеме получается остаток – мазут, реализуемый по цене, превышающей цену 1 т нефти, и составляющий примерно 40–50 % от вовлеченного в переработку сырья. Использование мазута в деструктивных процессах наряду с дополнительным количеством топлива позволяет извлекать ряд ценных видов продукции, особенно широкую масляную фракцию, что в еще большей степени увеличивает стоимостную оценку исходного сырья [7].

Специфика углеводородного сырья Казахстана, большая часть которого представлена высоковязкими и высокопарафинистыми нефтями с повышенным содержанием серы, в частности меркаптановой, диктует необходимость постоянно исследовать состав и свойства этого ценного полезного ископаемого. Реологические и физико-химические свойства нефти определяют способы ее перекачки и транспортировки, а в дальнейшем и варианты ее переработки [8, 9].

На территории Казахстана расположено несколько нефтегазоносных бассейнов с доказанными месторождениями углеводородов, среди которых выделяется Прикаспийский (Северо-Каспийский) бассейн, как по количеству разведанных запасов, так и потенциальных ресурсов. Доказанные и вероятные запасы нефти и газа в этом бассейне составляют 79 % от общего объема запасов страны. Другие бассейны с доказанными запасами углеводородов:

- Мангышлакско-Центральнокаспийский (Мангышлакский бассейн);
- Северо-Устюртский (Устюртско-Бузашинский и Аральский бассейны);
- Торгайский (включая Южно-Торгайский и Северо-Торгайский бассейны);
- Шу-Сарысуский;
- Зайсанская впадина;
- Северо-Кавказская платформа;
- Волга-Уральский бассейн (юго-восточная окраина).

С начала 60-х годов XX-го века поисково-разведочные работы сместились в восточную часть Прикаспийского бассейна, где было открыто крупное Кенкиякское месторождение, а в конце 70-х годов за непродолжи-

тельный период времени было открыто несколько крупных и уникальных месторождений нефти и газоконденсата, в том числе Жанажол (1978 г., 0,9 млрд. баррелей или 120 млн т), Карачаганак (1,1 трлн. м³ газа и 3,9 млрд. баррелей или 520 млн. т жидких фракций) и Тенгиз (7,8 млрд. баррелей или 1 млрд. т) – в 1979 г. Последние два месторождения относятся к крупнейшим в мире.

В период с 2000 по 2003 г. было открыто пять месторождений, включая гигантское месторождение Кашаган (11 млрд. баррелей или 1,5 млрд. т), а также Юго-Западный Кашаган, Актоты и Кайран (Прикаспийский бассейн) и Каламкас-море (на шельфе Северо-Устьюртского бассейна).

Кашаган стал первым месторождением на шельфе Каспийского моря, открытым в Казахстане. Все предыдущие открытия были сделаны в прибрежных водах на небольших глубинах.

Мангышлакско-Центральнокаспийский бассейн является вторым по значению в стране нефтегазоносным бассейном, на территории которого сосредоточено 10 % доказанных и вероятных запасов углеводородов в Казахстане. Бассейн представлен двумя основными месторождениями нефти на суше, открытых в 1960-1961 гг. – Узень (3,7 млрд. баррелей или 490 млн. т) и Жетыбай (952 млн. барр. или 127 млн. т). На их долю приходится 70 % разведанных запасов нефти в бассейне.

Всего в казахстанской части бассейна открыто 60 месторождений. Их начальные извлекаемые доказанные и вероятные запасы оцениваются в 5,5 млрд. баррелей (730 млн. т) жидких углеводородов и 950 млрд. м³ газа.

В 2016 г. Казахстан занимал 17-е место в мире среди нефтедобывающих стран мира с объемом добычи 78 млн. т нефти и газового конденсата, что составляет 2 % мировой нефтедобычи. Согласно данным ВР, Казахстан находится на 12-ом месте в мире по запасам нефти, обладая 30 млрд. баррелей (4 млрд. т) нефти или 1,8 % от общих запасов нефти в мире.

В соответствии с данными, опубликованными Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых Республики Казахстан, по состоянию на 1 января 2016 г. государственный баланс запасов жидкого углеводородного сырья оценивался в 5,18 млрд. т. Из них 4,82 млрд. т – сырая нефть, остальное – 360 млн. т – газоконденсат. Запасы нефти и газоконденсата сосредоточены на 313 месторождениях, включая 252 месторождения нефти и 61 месторождение газоконденсата.

Как упоминалось выше, в стране действуют три крупных НПЗ, построенных еще во времена Советского Союза, усовершенствование и модернизация которых после обретения независимости осуществлялась лишь в очень ограниченном масштабе. Кроме того, существует 32 небольших нефтеперерабатывающих завода, которыми в 2016 г. переработано около 1,5 млн. т сырья. Объем производства этих заводов составляет около 10 % от объема переработки нефти в стране, а качество производимой ими продукции не отвечает требованиям дня, поэтому их вклад в удовлетворение

потребности страны в нефтепродуктах незначителен и не удовлетворяет спрос на внутреннем рынке.

В 2016 г. коэффициент использования производственных мощностей этих заводов составил 81 %. Хотя на ПНХЗ смонтированы установки коксования и каталитического крекинга, а на АНПЗ имеется установка коксования малой мощности, нефтепереработка Казахстана в целом не отличается наличием сложных технологических процессов и обладает довольно скромной способностью обеспечивать глубокую переработку нефти, ввиду чего в настоящее время принят план модернизации всех трех НПЗ с целью повышения глубины переработки нефти.

Все три НПЗ имеют ряд отличий с точки зрения основных характеристик и структуры производства.

В таблице представлен ассортимент и объем основных нефтепродуктов, выпускаемых заводами за 2015-2016 гг.

Производство основных нефтепродуктов, тыс. т

| Вид нефтепродукта | АНПЗ | | ПКОП | | ПНХЗ | |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 2016 | 2015 | 2016 | 2015 | 2016 | 2015 |
| Бензин | 582 | 605 | 1032 | 988 | 1224 | 1249 |
| Дизельное топливо | 1216 | 1207 | 1203 | 1192 | 1524 | 1457 |
| Авиакеросин | 94 | 21 | 289 | 254 | 72 | 11 |
| Мазут | 1442 | 1650 | 904 | 889 | 560 | 822 |
| Другие продукты | 1426 | 1044 | 1073 | 939 | 1209 | 788 |
| Всего | 4760 | 4525 | 4501 | 4263 | 4589 | 4327 |

Из таблицы видно, что объем производимых бензинов не удовлетворяет спрос на внутреннем рынке. А также при расчете глубина переработки на всех заводах получается низкой и не соответствует заводским данным.

Из тонны нефти в РК в среднем производится всего около 20 % бензина и около 32 % дизельного топлива и авиакеросина. Таким образом, выход моторных топлив по всем заводам Казахстана (в среднем по нефтеперерабатывающей отрасли Казахстана) составляет около 52 %. Здесь выпуск аналогичных нефтепродуктов малыми предприятиями не учитывается, поскольку на этих предприятиях вторичные процессы отсутствуют, и выход топливных фракций будет еще ниже.

По итогам 2016 г. на трех НПЗ переработано 13,9 млн т сырой нефти и в целом по Казахстану, с учетом вклада малых предприятий, около 15,4 млн т. При этом качество бензинов получается низким. Таким образом, в целом нефтеперерабатывающая отрасль отстает от требований времени как по глубине переработки, так и по качеству выпускаемой продукции.

Достаточно объективные результаты можно получить, используя для оценки запасов величину промышленной ценности нефти, представляющую

собой суммарную стоимость продуктов переработки 1 т сырой нефти в средних мировых ценах, исчисленных за достаточно представительный промежуток времени. Последнее условие означает, что средняя величина мировой цены выведена за такой временной период, на отрезке которого имели место максимальные и минимальные ее значения. Величина показателя промышленной ценности нефти в значительной степени зависит от ряда факторов, главными из которых являются: природные, физико-химические свойства сырья, выбранные направления переработки, ее глубина. Качественные различия нефтей, оказывая решающее влияние на экономические показатели и технологию переработки, существенно ограничивают спектр получаемых продуктов.

Качество нефтей определяется, прежде всего, потенциальным содержанием в них светлых нефтепродуктов. Это связано с тем, что в условиях быстро растущего потребления топлив практически во всех странах мира, приоритет в приобретении нефтяных ресурсов отдается именно тем сортам, в которых содержится достаточно высокий (до 70%) удельный вес топливных фракций.

Величина промышленной ценности 1 т нефти может сильно меняться в зависимости от направлений ее переработки. Из углеводородного сырья, перерабатываемого в топливно-масляном направлении, извлекается больше ценных конечных продуктов, в связи с чем, несмотря на рост эксплуатационных и единовременных затрат, прибыль с каждой тонны перерабатываемой нефти будет выше. Подробный же результат достигается и в случае увеличения глубины переработки, благодаря которой кроме топливной и масляной продукции извлекаются промежуточные фракции, являющиеся основой для вовлечения их в последующие процессы и получения широкого ассортимента совершенно новых видов продукции.

Промышленная ценность нефти, таким образом, представляет собой суммарную стоимость тех нефтепродуктов, производство которых диктуется текущими или перспективными потребностями экономики, структурой внутреннего потребления и экспорта. Иными словами, виды нефтепродуктов и их удельные веса в производстве, формирующие промышленную ценность нефти, определяются в основном экономическими условиями и в меньшей степени свойствами нефти и технологическими возможностями.

Наряду с промышленной ценностью нефти необходимо остановиться и на такой категории, как потенциальная ценность. Термин «потенциал» используется практически во всех отраслях знаний. Однако в каждой из них он имеет строго определенное значение. В отличие от таких наук, как математика, физика и др., термин «потенциал» в экономике нефтегазовой и нефтехимической отраслях наук трактуется с присущей им спецификой.

Экономический потенциал может быть охарактеризован как совокупность произведенной продукции и оказанных услуг отраслями экономики при благоприятном стечении технико-технологических, организационно-управленческих, экономических, экологических, внешнеполитических

обстоятельств. Он определяется достижениями науки и техники, размерами производственных мощностей, наличием транспортных средств, трудовых ресурсов, качеством их профессиональной подготовки, степенью развития отраслей непроеизводственной сферы. Экономический потенциал, следовательно, формирует условия для создания экспортного потенциала [10].

В свою очередь экспортный потенциал представляет собой способность национального хозяйства производить необходимое количество конкурентоспособной продукции, которую можно направить для реализации на внешний рынок; совокупность освоенных природных богатств, экономических и производственных возможностей страны, ориентированных на удовлетворение потребностей внешнего рынка. Под нефтегазовым потенциалом нами понимается совокупность практически извлекаемых запасов углеводородных ресурсов – нефти, газоконденсата, природного и попутного газов, которыми обладает государство на уже эксплуатируемых месторождениях и на выявленных в результате проведенных геофизических и геологоразведочных работ перспективных структурах, запасы которых определены и утверждены по категориям А+В+С.

Нефтегазовые ресурсы относятся к сложным в основе своей углеводородным соединениям, имеющим в своем составе ряд других сопутствующих химических веществ. В зависимости от физико-химического состава углеводороды могут относиться к метановой группе (простейшие, в составе которых содержится 90 % и более CH_4) и к соединениям, содержащим этановую, пропановую, бутановую и более тяжелые фракции. Из последних в процессах глубокой переработки при применении различных технологических схем может быть выделен широкий ассортимент продукции. Однако, расчетные данные показывают, что максимальный эффект достигается только при соблюдении определенных условий извлечения объемов конкретной продукции. Суммарное содержание узких фракций в нефтегазовых ресурсах, извлечение которых в полном объеме становится реальным фактом при учете достижений в технико-технологическом развитии, представляет собой потенциал углеводородного сырья.

Нефть, природный газ, конденсат в республике имеют высокие качественные характеристики, что предопределяет большой спрос на них. Из нефти старозембинских месторождений в течение нескольких десятилетий вырабатывается широкая гамма масляной продукции, находящая применение практически в любой отрасли экономики. Ресурсы углеводородного сырья, залегающие в недрах Мангистау и Бузачи, содержат в своем составе ряд важных соединений, извлечение которых предопределяет их высокую значимость. Нефть Тенгизского и газоконденсат Карачаганакского месторождений отличается повышенным содержанием сернистых соединений, что обуславливает выделение из нее кроме горюче-смазочных материалов значительных объемов газовой серы, меркаптанов и другой продукции, потребности в которой велики, особенно в нефтехимической отрасли. Столь обширный набор конечных и промежуточных продуктов, которые можно

получать из углеводородного сырья, их высокое качество и большой спрос на них создают предпосылки для расширения масштабов добычи и переработки сырья.

И еще один аспект нельзя обойти вниманием. Интенсивное наращивание производственного потенциала в нефте- и газодобыче имеет прямую связь с состоянием экосистемы, так как довольно часто допускаются нарушения при проводке скважин, приеме продукции на промысле, транспортировке и переработке. Вместе с тем извлечение нефтегазовых ресурсов на них связано с возникновением новых проблем: трудо-, капитало-, фондоемкость здесь неизмеримо возрастают в сравнении с работами на надсолевым комплексе. Кроме того, агрессивность сырья, извлекаемого с глубин 4-5 км и более, вызывает необходимость тщательной его очистки и утилизации вредных соединений, для того, чтобы обеспечить экологическую безопасность территории.

Заметный прирост запасов углеводородного сырья в подсолевым комплексе позволил осуществить открытие таких месторождений, как Тенгизское (Атырауская область), Карачаганакское (Западно-Казахстанская область) и Жанажолское (Актюбинская область). Однако следует отметить, что при всех своих преимуществах (большие запасы, высокая производительность скважин) нефть, добываемая на этих месторождениях, отличается повышенным содержанием различных агрессивных соединений. Это предопределило большие технические и технологические трудности в начальном периоде освоения залежей, так как даже в практике разработки нефтяных месторождений еще не встречалась нефть такого характера, не было аналогов и по геолого-физическим параметрам залегания продуктивных горизонтов. Кроме того, на момент начала буровых и эксплуатационных работ практически отсутствовало комплектное оборудование по ее добыче и переработке. Поэтому на сегодняшний момент главной задачей вывода нефтедобывающих, да, пожалуй, и нефтеперерабатывающих предприятий в стадию промышленной эксплуатации является создание экологически безопасных комплексов, способных полностью утилизировать содержащиеся вредные соединения и вырабатывать из них готовую продукцию – элементарную серу, сернистые соединения, углекислоту.

Всего же нефтегазодобывающими предприятиями республики с начала разработки месторождений потребителям направлено около 600 млн т нефти, свыше 30 млн т конденсата, 170 млрд м³ газа.

Значительная часть жидкого углеводородного сырья Казахстана относится к категории тяжелых нефтей, сосредоточенных в продуктивных горизонтах месторождений Каламкас, Кенкияк, Кумсай и Каражанбас. Эти нефти отличаются высоким содержанием ряда металлических соединений высокой концентрации. Особенно велика кондиция таких металлов, как ванадий, никель в нефтяных месторождениях Каражанбас, Северо-Бузачинское, Каламкас. Традиционная схема их переработки, при которой осуществляется извлечение светлых нефтепродуктов и масляных фракций, не

предусматривает выделение ванадий- и никельсодержащих соединений, что ведет как к экономическим потерям, так и к крайне отрицательному воздействию на экологическое состояние в связи с тем, что пентоксид ванадия, образующийся в виде паров и пыли, является крайне вредным соединением.

Диапазон изменений расчетной коммерческой оценки потенциала углеводородного сырья, имеющий достаточно широкие пределы варьирования, зависящие от избранной технологической схемы переработки сырого ресурса, доказывает необходимость не только рачительного отношения к тем объемам нефти и газа, которые остаются в собственности государства, но и к выявленным запасам, передающимся согласно подписанным контрактам в собственность иностранным компаниям. По вполне понятным причинам сама по себе коммерческая оценка продукции потенциально содержащейся в углеводородном сырье, может являться тем мерилем, благодаря которому создается укрупненное представление о прогнозной ценности запасов, извлечение из недр которых уже началось или же будет начато в ближайшие годы. Такая информация по конкретным месторождениям и конкретному сырью должна стать основным подспорьем при проведении процедуры, касающейся всех нефтяных операций.

И все же завершающим звеном в системе «разведка – разработка – переработка» остается тот фактический результат, который получается в реальной действительности после учета вложений всех средств единовременного и текущего характера. Процедура расчетов базируется на определении чистой ценности сырьевых ресурсов, в математической интерпретации которой задействованы такие параметры, как количество конечной продукции в ассортименте, цены мирового рынка за каждую ее единицу, издержки производства, доля отчислений государству в общем объеме прибыли. Объем единовременных затрат, который должен быть учтен при расчетах, зависит от выбранной схемы переработки ресурса, что предполагает включение стоимости прямой перегонки, гидрогенизации вакуумного газойля, каталитического крекинга, гидрокрекинга, пиролиза, висбрекинга.

Добываемая на месторождениях Западного Казахстана нефть имеет высокие физико-химические свойства, что предопределяет необходимость выбора технологии, с помощью которой можно добиться комплексного, а, следовательно, и эффективного использования сырья за счет извлечения многочисленного ассортимента товарной продукции. В настоящее же время не учитываются эти благоприятные для реализуемого ресурса сбытовым организациям качественные характеристики. Вследствие чего оплата за каждую тонну производится по ценам, устанавливаемым для каждого конкретного типа нефти, в которых нивелируются практически все качественные преимущества.

Реально оценить качество углеводородного сырья можно лишь при анализе фракционного состава, характеризующего потенциальное содержание тех или иных фракций, из которых могут быть получены многочисленные виды нефтепродуктов. На основании разновидностей фракций, присутст-

вующих в нефти Западного Казахстана, можно произвести сравнение содержащегося в них потенциала нефтепродуктов для условий осуществления первичной перегонки с деструктивными процессами. Отечественные газоперерабатывающие предприятия до сих пор выполняют практически ограниченные функции – очистку поступающего сырья от присутствующего в нем сероводорода и разделение на укрупненные фракции – такие, как сжиженный газ, широкие фракции легких углеводородов.

Следовательно, снижение геолого-экономических характеристик остаточных ресурсов и запасов нефти, которое выражается в изменении эффективности геологоразведочных работ (ГРП) и объемов прироста запасов, указывает на то, что даже поддержание постоянного уровня добычи нефти требует последовательного наращивания запасов и объемов ГРП в основных нефтедобывающих регионах Казахстана. Таким образом, анализ показывает, что доля экономических запасов существенно выше доли экономических ресурсов, и, в целом, ресурсы нефти представляются более дорогостоящими в освоении, чем запасы.

Поэтому дальнейшее увеличение ресурсной базы нефтяных компаний будет происходить в условиях роста себестоимости подготовки запасов и удельных затрат на добычу нефти. Непосредственным результатом станет снижение суммарного рентного дохода, получаемого пользователем недр – государством. При стабилизации мировых цен на нефть и ограничении роста внутренних цен это приведет к снижению стимулов освоения новых объектов и сдерживанию развития нефтедобычи. Следовательно, изложенные соображения относительно необходимости использования углеводородных ресурсов исключительно для выработки определенного ассортимента готовой продукции получили еще одно подтверждение в виде количественных оценок результирующих показателей, что является дополнительным обоснованием для корректировки стратегии развития отечественного нефтегазового комплекса [11].

Приоритетные направления развития нефтяной отрасли в Республике Казахстан. За последние два десятилетия человечество вычерпало из недр более 60 млрд. т нефти. В то же время, чем выше спрос на нефть, чем больше ее добывают, тем большие капиталы вливаются в отрасль, тем активнее идет разведка на нефть, тем быстрее открываются и осваиваются новые месторождения.

В мире общей тенденцией развития современной нефтяной отрасли является уменьшение разведанных запасов легкой нефти. Практически весь прирост запасов происходит за счет тяжелой вязкой сернистой нефти.

В связи с этим дальнейшее развитие нефтеперерабатывающей промышленности направлено на повышение глубины переработки нефти и нефтяных остатков. Поиск новых технологий и катализаторов, стойких к высокому содержанию серы, металлоорганики, парафинов и других примесей, является основной задачей ближайшего будущего.

За годы независимого развития Казахстан вошел в число ведущих производителей и экспортеров нефти в мире, обладая крупнейшими запасами в Каспийском регионе.

В сегменте производства нефти и газа наиболее весомыми проектами последних лет стали:

– открытие новой залежи нефти на месторождении Рожковское (Западно-Казахстанская область), которое эксплуатирует предприятие с участием АО «Разведка Добыча «КазМунайГаз» (АО «РД «КазМунайГаз») – ТОО «Урал ойл энд Газ». Примечательно, что изначально разведочные работы на этом месторождении были нацелены на поиск углеводородов в бобринском и турнейском горизонтах, а запасы категории 2P по этим горизонтам, согласно проводимым техническим аудитам по международным стандартам выросли с 5,4 млн. т в 2012 г. до 7,9 млн. т в 2013 г. Однако, помимо этих горизонтов, нефть была найдена еще и в отложениях башкирского возраста. По планам оператора, данное месторождение должно быть введено в эксплуатацию в 2017 г.;

– ввод в опытно-промышленную эксплуатацию «КазТрансГазом» месторождения Жаркум, которое в течение почти трех десятилетий сможет снабжать газом Жамбылскую область, еще больше снизив зависимость юга страны от узбекского импорта.

Сейчас среди стран СНГ Казахстан занимает второе место после России по добыче нефти. Так, в 2013 г. страна занимала 12-е место в мире по объемам доказанных запасов нефти и газового конденсата и 17-е – по объему нефтедобычи; 22-е место – по доказанным запасам природного газа и 28-е – по объему газодобычи.

Существующие тенденции говорят о том, что нефтегазовая отрасль Казахстана продолжает находиться в зоне активного роста наряду с сохранением ее высокой инвестиционной привлекательности. Сегодня на долю инвестиций в недропользование УВС (углеводородное сырье) приходится порядка 70 % от общего объема инвестиций в развитие минерально-сырьевого комплекса Казахстана.

На данный момент в отечественной нефтянке действует ряд крупных иностранных компаний, представляющих более чем 45 государств мира, включая США, Великобританию, Францию, Италию, Швейцарию, Германию, Россию, Японию, Китай, Индонезию и др. В общей сложности в 2000–2013 гг. в нефтегазодобывающую отрасль ими вложено 150,1 млрд. долл. США, в том числе 18 млрд. долл. пришлось на проведение геологоразведочных работ (ГРП). За этот период объем инвестиций возрос почти в 5 раз. Наибольшую инвестиционную активность проявляют такие крупные компании, как «Норт Каспиан Оперейтинг Компани» (18 %), СП «Генгизшевройл» (15 %), АО «Мангистаумунайгаз» (12 %), АО «СНПС-Актобемунайгаз» (11 %), АО «Озенмунайгаз» (8 %), АО «Эмбаумунайгаз» (4 %), АО «ПетроКазахстан Кумколь Ресорсиз» (3 %), АО «Тургай–Петролеум» (3 %), АО «Каражанбасмунай» (2,5 %), а также ФК «Бузачи Оперейтинг Лтд» (2 %).

Одним словом, нефтегазовый комплекс является движущей силой выполняемых в республике социально-экономических реформ, проводником современных инновационных и управленческих решений. Особенно заметна в этом процессе роль АО «НК «КазМунайГаз», которое обеспечивает порядка трети всей нефтедобычи, практически 96 % транспортировки газа, 67 % трубопроводной транспортировки нефти, 83 % нефтепереработки в стране и уже давно стало национальным нефтегазовым брендом.

Согласно оценке маркетинговой компании Energy Intelligence Group, в настоящий момент «КазМунайГаз» входит в список 50 ведущих нефтегазовых компаний мира. В ближайшем будущем нацхолдинг ставит своей стратегической целью войти в топ-30 лучших корпораций в мировой нефтегазовой отрасли.

Современная ситуация, свойственная развитию нефтегазодобывающей промышленности во всех странах мира, свидетельствует о том, что новые регионы сосредоточения крупных запасов углеводородного сырья характеризуются наличием продуктивных площадей либо в зонах, где залегающее сырье приходится извлекать с огромными финансовыми и материальными затратами, либо в шельфовой зоне некоторых морских территорий. Эта закономерность предопределяет всю сложность процессов обнаружения новых нефтегазовых месторождений и последующего их освоения как с позиции финансово-экономических, технико-технологических результатов, так и с точки зрения необходимости решения столь важной проблемы, какой является поддержание экологического равновесия, особенно в зоне такого столь уязвимого для интенсивного промышленного освоения, каким является Каспийское море.

Казахстан, богатый углеводородным сырьем, всегда стремился развить сектор глубокой переработки, с тем чтобы переориентировать сырьевой потенциал на выпуск продукции с высокой добавленной стоимостью. На протяжении многих лет в стране, ежегодно увеличивающей добычу нефти и газа, разрабатывались и принимались специальные программы для развития сектора переработки углеводородов и получения продукции с высокой добавленной стоимостью. Так, меры по развитию нефтехимической промышленности были предусмотрены в Государственной программе индустриально-инновационному развитию Республики Казахстан на 2015–2019 годы.

На сегодня Казахстан уже реализует несколько проектов, нацеленных на развитие нефтехимической отрасли. Это прежде всего инвестиционные проекты по организации производств с широкой гаммой нефтехимической продукции: полипропилена, полиэтилена, бутадиена, синтетических каучуков. Такие нефтехимические производства представляют собой сложную систему технологически взаимосвязанных процессов, осуществляемых на лицензионном оборудовании. Международный опыт и маркетинговые исследования показывают, что наиболее востребованными базовыми нефтехимическими продуктами являются полипропилен и полиэтилен.

Как показывают расчеты [12], к 2030 г. прогнозируется значительная потребность в полипропилене на международных рынках (до 115 млн. т). Это почти в 2 раза больше по сравнению с показателем 2015 г. (60 млн. т). Высокие темпы роста рынка ожидаются в Азии, Восточной Европе, Ближнем Востоке, Латинской Америке, Африке, Карибском бассейне. Казахстанский полипропилен, за исключением того объема, который будет покрывать потребности внутреннего рынка, планируется экспортировать на рынки Восточной и Западной Европы, Китая, Турции. Ожидается, что в перспективе спрос на полиэтилен будет также высок. Наибольшим спросом он пользуется в странах Средней и Восточной Азии, а также в Западной и Восточной Европе. К 2025 г. спрос на полиэтилен прогнозируется в объеме до 137 млн. т, что в 2 раза больше в сравнении со спросом в 2011 г. Основными рынками потребления казахстанского полиэтилена, как ожидается, будут Западная и Восточная Европа, а также Китай и Восточная Азия.

Главным проектом на территории СЭЗ «Национальный индустриальный нефтехимический технопарк» в Атырауской области (создан Указом Президента РК от 19 декабря 2007 г. № 495) является строительство интегрированного газохимического комплекса, реализуемого в две фазы. Первая фаза позволит обеспечить производство полипропилена мощностью 500 тыс. в год, вторая – 800 тыс. т полиэтилена в год. В целях гарантированного сбыта полипропилена компания, реализующая данный проект – Kazakhstan Petrochemical Industries (KPI) – уже заключила договоры на сбыт готовой продукции. В рамках второй фазы проекта стратегическим партнером выступает южнокорейская компания LG Chem. На сегодня суммарные инвестиции в данный проект оцениваются в 6300 млн. долл, а ввод в эксплуатацию первой фазы комплекса запланирован на четвертый квартал 2017 г.

Другой системообразующий проект, реализуемый в рамках СЭЗ, предполагает строительство завода по выпуску бутадиена мощностью 250 тыс. т в год и полибутадиенового каучука мощностью 125 тыс. т в год. На сегодня ведутся переговоры с потенциальными стратегическими партнерами из Польши, Германии и Южной Кореи.

Еще один проект ориентирован на дальнейшую переработку базового сырья с интегрированного газохимического комплекса и связан с налаживанием производства полимерной продукции. До ввода в эксплуатацию этого предприятия апробация технологии будет осуществляться на завозном сырье – из Российской Федерации, Узбекистана, Туркменистана, Южной Кореи. По данному проекту уже заключены договоры о намерениях по сбыту продукции на рынках Европы, Турции, Китая, Юго-Восточной Азии, стран СНГ [12, 13].

Приоритетное направление инновационного развития нефтегазового сектора РК – глубокая переработка углеводородного сырья 4–5 переделов с полным завершением технологического цикла, начиная от добычи до

производства продукции с высокой добавленной стоимостью. В этих целях сегодня осуществляется модернизация всех трех крупных НПЗ.

Уже совсем скоро, согласно утвержденному Правительством страны Комплексному плану модернизации НПЗ, нефтеперерабатывающие заводы прекратят производство бензина марки А–80, наладят выпуск нефтепродуктов, соответствующих стандарту Евро–4 с перспективным выходом на Евро–5, а внутренний рынок будет полностью обеспечен высокооктановыми бензинами местного производства. При этом суммарная мощность по переработке нефти возрастет до 18,5 млн. т в год с нынешнего порядка 14 млн. т в год, а глубина переработки увеличится более 90 %. Кроме того, появится базовая продукция для нефтехимии – бензол и параксилол [12].

Формирование нефтехимического кластера и создание интегрированного нефтехимического комплекса в Казахстане. Авторы [14, 15] считают, что в перспективе строительство и пуск в эксплуатацию различных нефтехимических комплексов, а также модернизация и технологическое обновление действующих НПЗ позволит:

- приступить к формированию структур по глубокой и комплексной переработке углеводородного сырья, что даст возможность говорить о создании рынка нефтехимических продуктов с высокой добавленной стоимостью;

- уменьшить зависимость экономики Казахстана от конъюнктуры мировых цен на нефть, обеспечить наполнение Центрально-Азиатского и внутреннего рынка нефтехимической продукцией казахстанского производства;

- создать основу для формирования в Республике Казахстан вертикально интегрированных комплексов, деятельность которых может осуществляться в широком спектре от добычи и очистки нефти до создания действующих технологий и производств по глубокой переработке углеводородного сырья и выпуска товарной нефтехимической продукции с высокой добавленной стоимостью.

Одновременно вышеизложенное позволяет сделать вывод о необходимости дальнейшего исследования проблем и путей развития нефтехимического производства в Казахстане.

Мировой опыт свидетельствует, что конкурентоспособность национальной экономики во многом обеспечивается формированием комбинации фирм и организаций, связанных между собой потоками знаний, технологическими связями и другими взаимоотношениями. Подобная группа географически локализованных участников получила название «кластер». На сегодняшний день развитие кластеров является широко признанным инструментом, сопутствующим экономическому развитию и повышению конкурентоспособности.

В Республике Казахстан имеется ряд условий, которые могут как способствовать, так и препятствовать развитию территориальных кластеров.

К позитивным результатам внедрения кластерного подхода в региональное развитие следует отнести: расширение технологической, научной и информационной инфраструктур; готовность субъектов бизнеса к кооперированию; мобильность в использовании местных ресурсов; повышение устойчивости межрегиональных связей; усиление партнерских отношений во внешнеэкономическом сотрудничестве и ряд других.

Критерием для выделения базовой отрасли кластера является ее способность производить продукцию, конкурентоспособную на мировом рынке.

Проблема формирования кластеров в нефтяной промышленности заключается в необходимости создания цепочек взаимосвязанных производств от геолого-поисковых и разведочных работ до переработки извлеченных углеводородных соединений и реализации товарной продукции (рисунок).

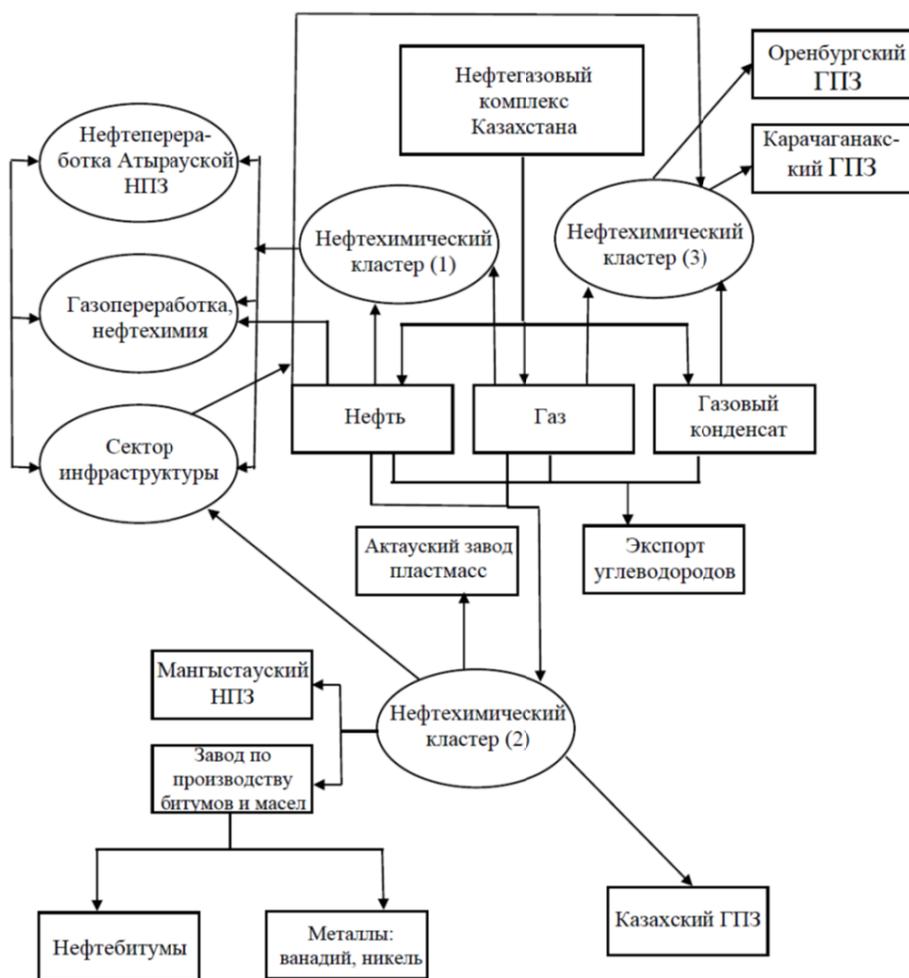


Схема производственных взаимосвязей структурных подразделений кластеров

Реальная возможность формирования кластеров, в основу которых будет положено использование нефтегазовых ресурсов, существует в регионах Западного Казахстана. Первый из них может быть образован с учетом существующего промышленного и научного потенциала в Атырауской области. Данная область, благодаря сосредоточенным на ее территории запасам нефти и газа, является одним из перспективных и привлекательных регионов республики, где уже идет формирование нефтехимического кластера и создание интегрированного нефтехимического комплекса. Анализ эффективности кластеров может производиться в различных направлениях: институциональная организация; внутренняя мотивация инициирования и поддержания; сравнительная конкурентоспособность участников; стратегический потенциал.

Развитие собственной разветвленной базы нефтегазопереработки и нефтехимии необходимо республике, во-первых, в связи с ростом своих потребностей в исходных ресурсах углеводородов; во-вторых, вследствие того, что конечная продукция этих производств – от индивидуальных углеводородов до полимерных материалов – представляет собой достаточно выгодную статью экспорта, о чем свидетельствует постоянно растущий спрос на нее на мировых рынках.

Рост нефтегазодобычи и предстоящее освоение месторождений Каспийского шельфа создают базу для создания мощных нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств, продукция которых способна не только полностью удовлетворить внутренние потребности, но и поставляться на внешние рынки.

В Казахстане формирование вышеназванных кластеров позволит поэтапно реализовать задачи комплексного социально-экономического развития регионов. Кластеры должны быть взаимосвязаны между собой процессами добычи и переработки сырья, а также инфраструктурой, которую предстоит создать (нефтяное машиностроение, социальная сфера, нефтепроводный транспорт, научно-техническое сопровождение и др.).

Предпосылки для этого реально существуют в регионах Западного Казахстана, где имеются, во-первых, значительные объемы добычи нефти и газа; во-вторых, уже введенные в эксплуатацию мощности по нефтегазопереработке и нефтехимии, в-третьих, в достаточной степени развитая инфраструктура. Все это будет способствовать в пределах кластера созданию большой системы взаимосвязанных по сырью, финансовым и трудовым ресурсам производств, территориально расположенных в Западных областях. Более того, реализация кластерной инициативы именно здесь создает предпосылки для возрождения таких крупных объектов нефтегазопереработки и нефтехимии, – как завод пластмасс (Актау), АО «Полипропилен» и нефтеперерабатывающий завод (Атырау), Новоузенский и Жанажолский газоперерабатывающие заводы.

Работа [16] посвящена исследованию проблем развития нефтехимической отрасли Республики Казахстан путем создания нефтехимического

кластера в западном нефтегазоносном регионе страны. Исследовано текущее состояние проблем формирования нефтехимического кластера в Казахстане и рассмотрены вопросы создания интегрированного нефтехимического комплекса в Атырауской области. Раскрыта суть кластерного подхода как основного фактора повышения региональной конкурентоспособности Атырауской области. Выделены основные показатели по ресурсам и ожидаемым результатам, которые имеются в этом регионе для создания нефтехимического кластера. Обоснована целесообразность и эффективность создания нефтехимического кластера и интегрированного нефтехимического комплекса в Атырауской области.

Описаны этапы строительства интегрированного нефтехимического комплекса в зависимости от источников поставки используемого сырья. Создана интегрированная схема нефтехимического комплекса и рассмотрены инвестиционные нефтехимические проекты в Атырауской области. В качестве основных факторов, обосновывающие возможности для формирования нефтехимического кластера и достижения экономического эффекта, выделены следующие пять групп факторов.

Первая группа факторов обуславливается наличием взаимосвязи потенциальных ресурсных и технологических предпосылок: для нефтехимии западноказахстанская тяжелая парафинистая сернистая нефть является самым лучшим исходным сырьем; создание новых производств с учетом существующей инфраструктуры по добыче и переработке нефти и газа; вторая группа факторов предопределяется причинами мирового и внутреннего спроса на продукцию нефтехимии; третья группа факторов обусловлена возможностью активизации возобновления деятельности нефтехимических предприятий Казахстана; четвертая группа факторов обуславливается наличием собственной базы углеводородного сырья, что требует формирования нефтехимического комплекса, обеспечивающего глубокую переработку сырья в конечные высокотехнологические и наукоемкие виды продукции для насыщения внутреннего рынка вместо импорта и в целях расширения экспортного потенциала конечной продукции; пятая группа факторов предопределяется стратегической платформой диверсификации экономики Казахстана связи с вхождением в разряд высоко конкурентных стран.

На сегодняшний день нефтегазовая индустрия Казахстана играет значимую роль в экономическом развитии республики. Она является одним из главных локомотивов роста валового внутреннего продукта (ВВП) и важным источником поступлений в государственный бюджет.

Однако, если в первом десятилетии 21-го века высокие цены на углеводородное сырье обеспечили нам значительное поступление в бюджет, то сегодняшние реалии показывают устойчивое снижение этих поступлений. Да и в других, связанных с ней отраслях экономики всего мира, наблюдается острый кризис. За последние несколько десятилетий мировая экономика прошла через несколько связанных с нефтяным рынком кризисов,

которые носили как экономический, так и политический характер. Но резкое падение цен на нефть в 2014 г. по скорости формирования кризиса превосходит все предыдущие. И если раньше на динамику показателей реализации нефтяных компаний оказывало влияние, в первую очередь, отсутствие роста добычи в натуральном выражении, то теперь к этому прибавилось обрушение цен на нефть, которое третий год компенсируется девальвацией национальной валюты [17, 18].

Отличительной особенностью текущей ситуации на рынке энергоресурсов (нефти) является добыча сланцевой нефти и увеличение добычи в натуральном выражении со стороны таких нефтяных держав, как Саудовская Аравия, Иран, Ирак, Россия, ЮАР, Америка и т.д., что привело к увеличению предложения в противовес спросу. Тогда как, в связи с замедлением мировой экономики спрос на энергоресурсы снизился, что привело к падению цен на нефть, чему свидетельствует саммит членов БРИКС в 2016 г. по вопросу ограничения объема добычи для целей стабилизации цены на нефть.

Как известно, по переработке нефти в стране имеется 3 НПЗ – Атырауский НПЗ, Павлодарский НХЗ и ПетроКазахстанОйлПродактс в г. Шымкент. Румынский НПЗ «Ромпетролиум» и битумный завод в г. Актау «Kaspibitum» по производству дорожного битума, также принадлежат НК «КазМунайГаз».

Эти четыре ПНЗ работают не в полную производственную мощность, на всех производятся работы по реконструкции оборудования с целью повышения производственных мощностей, достижения более глубокой переработки нефти и получения качественных продуктов как Евро 4 и Евро 5. Работы по реконструкции НПЗ очень затратные и проводятся с участием и привлечением финансовых средств иностранных инвесторов.

Кроме того, ПНХЗ, изначально ориентированный на легкую российскую нефть, постоянно испытывает недостаток сырья, а Шымкентский НПЗ, с равнодолевым участием китайской компании, использует только сырье Кумкольского месторождения, также принадлежащего китайцам. Получается, что на отечественную нефть ориентирован только самый старый Атырауский НПЗ, построенный в послевоенные годы.

Поэтому в стране постоянно ощущается недостаток ГСМ, вынуждая государство приобретать их, в основном, из России. Особенно недостаток ГСМ ощущается в осенний и весенний периоды во время посевных и уборочных работ. В целях решения вопроса по полному обеспечению республики продуктами нефтепереработки, Правительством Республики Казахстан, в настоящее время рассматривается вопрос о строительстве нового НПЗ в Мангистауской области.

В числе основных направлений для развития указанных НПЗ в среднесрочной перспективе можно выделить:

– завершение реализуемых проектов по их реконструкции и выход на более высокие производственные мощности для полного обеспечения внутренних потребностей;

– достижение целей по глубокой переработке нефти и получение продукции высоких стандартов как Евро 4 и Евро 5;

– рассмотрение экономических и технических возможностей по заполнению производственных мощностей НПЗ отечественной нефтью и переоборудованию под наше сырье Павлодарского НХЗ.

Реализация сырой нефти осуществляется (экспорт), в основном, по нефтепроводам «Атырау-Самара» и «КТК» к портам на побережье Черного моря, «Атасу-Алашанькоу» в Китай и морским транспортом в Баку и Махачкалу.

Реализацией продуктов переработки нефти занимается АО «КазМунай-Газ-Өнімдері», дочерняя структура АО «КазМунайГаз – переработка и маркетинг». В настоящее время данная компания имеет в собственности более 300 АЗС на территории республики, 12 станций по заправке автомобилей сжиженным газом и 1 станцию по заправке природным газом.

Являясь дочерней структурой группы компаний «КазМунайГаз – переработка и маркетинг», куда структурно входят все НПЗ республики, «КазМунайГаз-Өнімдері» практически монополист на данном рынке по реализации ГСМ через обширную сеть собственных АЗС [17].

Следует учитывать, что нефтяная промышленность Казахстана не только важнейшая отрасль промышленности, она является одной из главных составляющих экономической безопасности страны, её независимости.

Нефтегазовый комплекс страны имеет собственную внутреннюю структуру, в составе которой можно выделить следующие структурные элементы:

- добыча;
- транспортировка;
- переработка нефти и газа.

Углеводородный потенциал Республики Казахстан по оценкам является достаточно значительным в общем объеме мировых запасов. По подтвержденным запасам нефти Казахстан входит в число ведущих стран мира. Казахстан занимает второе место после Российской Федерации среди всех республик СНГ по запасам углеводородного сырья.

Утвержденные извлекаемые запасы углеводородного сырья по РК, включая сушу: нефти – 30 млрд. барр. (4,0 млрд. т), газа – 3,0 трлн. м³.

Казахстан входит в десятку ведущих стран в мире по запасам углеводородов. Наибольшие разведанные запасы попутного газа сосредоточены в разрабатываемых крупных месторождениях Карачаганак, Тенгиз и Жанажол.

По разведанным запасам природного газа Республика Казахстан занимает 15-ое место в мире.

Запасы углеводородного сырья Казахстанского Сектора Каспийского Моря (КСКМ) – порядка 60 млрд. барр. (8 млрд. т) условного топлива [19, 20].

В настоящее время доказанные запасы нефти и газоконденсата составляют около 2,7 млрд. т. Если бы добыча начала увеличиваться на 17,5 % в

год и в 2015 г. от нынешних 35 млн т действительно достигла бы 400 млн, то ее суммарный объем как раз и был бы равен этим 2,7 млрд.

Государственное регулирование производства и оборота нефтепродуктов осуществляется Министерством энергетики и минеральных ресурсов Республики Казахстан. Иные государственные органы вправе регулировать отдельные вопросы производства и (или) оборота нефтепродуктов в пределах своей компетенции, установленной законодательством Республики Казахстан.

Основные казахстанские месторождения Каспия находятся в северной части моря. Это всемирно известный Кашаган, месторождения Актоты, Кайран, Каламкас-море. В связи с тем, что работы на данных месторождениях требуют значительных финансовых вложений, Казахстан заключил договор с рядом известных международных компаний. Данный договор называется «Соглашение о разделе продукции», согласно которому иностранные инвесторы оплачивают большую часть расходов по разведке и добыче. АО НК «КазМунайГаз» является Полномочным органом в Северо-Каспийском проекте, призванным отстаивать интересы Республики Казахстан и контролировать выполнение Соглашение о разделе продукции (СРП).

В сфере топливно-энергетического комплекса крупнейшие государства мира – США, Россия и Китай признали Казахстан стратегическим партнером. Углубление и развитие отношений с данными странами является одним из важнейших направлений внешней политики Казахстана. Мы заинтересованы в продолжении и укреплении сотрудничества, осуществляемого на двустороннем и многостороннем уровнях в рамках таких региональных организаций, как Евразийское экономическое сообщество (ЕврАзЭС), Шанхайская организация сотрудничества (ШОС) и др. [19].

Современное социально-экономическое положение нашей страны обуславливает чрезвычайную актуальность целенаправленной деятельности государства в сфере обеспечения энергетической безопасности, которой принадлежит определяющее место в общей системе экономической и национальной безопасности Казахстана. Отечественный энергетический сектор оказывает огромное влияние на социальную обстановку в стране. А уровень энергетического комфорта и степень доступности энергетических ресурсов во многом определяют качество жизни казахстанцев.

Энергетическая безопасность должна не только способствовать предотвращению конфликтов за энергетические ресурсы между поставщиками и потребителями, внутри группы стран-поставщиков и стран-потребителей, но и означать:

- 1) взаимную ответственность потребителя и поставщика энергетических ресурсов при соблюдении принципа взаимоуважения сторон;
- 2) расширение доступа к энергетическим ресурсам;
- 3) диверсификацию поставок и источников энергетических ресурсов;
- 4) деполитизацию; честную конкуренцию; глобальность;

5) социальную направленность, при соблюдении всех этих принципов не только одной страной, но и мировым сообществом в целом [21, 22].

В настоящее время мировая экономическая наука предлагает достаточно большое количество индикаторов энергетической безопасности. По мнению доктора экономических наук М.У. Спанова [22], для Казахстана можно определить следующие индикаторы энергетической безопасности:

- динамика энергоемкости экономики;
- динамика добычи основных видов энергоносителей;
- степень диверсификации экспорта энергоносителей;
- наличие стратегических запасов энергосырья;
- состояние транспортных систем;
- структура энергопотребления и запасов основных видов топлива;
- социально-политическая обстановка в местах добычи и транспортировки углеводородов;
- уровень доступности мировых транспортных коммуникаций.

Обеспечение энергетической безопасности страны, таким образом, связано с выявлением и систематизацией комплекса угроз, чье наступление прямо или косвенно способно нанести ущерб энергетическому сектору страны. Все угрозы топливно-энергетического комплекса (ТЭК) условно разделяются на внутренние и внешние, приоритетность решения которых варьируется в зависимости от значимости задач, стоящих перед страной.

На сегодняшний день различные меры государственного характера, направленные на регулирование процессов в ТЭК, принято разделять на превентивные и ликвидационные.

Превентивные меры направлены на формирование в стране менее уязвимой к энергетическим угрозам экономики, способной быстро адаптироваться к меняющимся условиям. В рамках государственной энергетической политики эти меры должны касаться структурных изменений в экономике в целом, перестройки структуры энергобаланса, стимулирования производства различных видов энергоресурсов, предложений для создания энергосберегающих технологий.

Немаловажным фактором является внешнеполитическое обеспечение энергетической стратегии страны. Создание благоприятного внешнеполитического фона – один из краеугольных элементов в экспортной политике республики, так как, учитывая геополитические и геоэкономические характеристики Казахстана, межгосударственные отношения могут стать стимулятором или же ограничителем экономического роста.

Меры ликвидационного характера, как правило, связаны с созданием стратегических запасов энергоресурсов, а также со строгим государственным контролем распределения их в случае возникновения разрывов в энергетической инфраструктуре.

Безусловно, в кратчайшие сроки решить все проблемы энергетической безопасности представляется просто невозможным. Однако тактическая задача на сегодняшний день – это выбор и принятие наиболее приоритетных

задач, которые можно было бы решить при существующих возможностях, ресурсах и стимулах, интересах и финансовых способностях всех сторон.

Нефтегазовый сектор Республики Казахстан остается локомотивом национальной экономики, обеспечивающим порядка 20 % роста ВВП. В настоящее время в этой сфере занято более 260 тыс. человек.

Ожидается, что после модернизации трех отечественных НПЗ объем переработки возрастет после 2019 г. с 14,5 до 17,5 млн. т. Увеличится производство светлых нефтепродуктов: бензина, дизтоплива, авиатоплива. После ввода в эксплуатацию и выхода на проектную мощность модернизированных НПЗ мы ожидаем полное обеспечение внутренних потребностей страны отечественными нефтепродуктами.

Видимо, в ожидаемой перспективе важным пунктом новой энергетической политики в Казахстане должен стать решительный отказ от экспорта «сырых» энергоносителей и постепенный переход к экспорту переработанных энергоносителей. Экспорт «сырых» энергоносителей в виде природного газа и сырой нефти республике объективно невыгоден и представляет собой, в сущности, поддержку зарубежного производителя. Казахстан, поставляя газ и нефть зарубежным производителям, обеспечивает их топливом и сырьем для выпуска продукции органического синтеза, пластмасс, химических продуктов и прочей продукции. В итоге Казахстан тратит значительную часть своей прибыли от экспорта энергоносителей на закупку продукции промышленности, выпущенной с использованием казахстанского же газа и нефти. Разница цен между сырьем и готовой продукцией такова, что в любом случае в выгоде остаются зарубежные транснациональные корпорации.

Перспективный пункт новой энергетической политики в республике – это постепенный переход от быстроисчерпаемых к трудноисчерпаемым источникам энергии. Ставка на добычу, использование и экспорт быстроисчерпаемых источников энергоносителей – нефти и газа – чрезвычайно рискованна. Интенсивная добыча нефти и газа требует постоянного возобновления запасов, на что требуются значительные расходы на геологоразведку, а затем и крупные инвестиции в освоение новых месторождений в труднодоступных и менее освоенных в инфраструктурном отношении регионах страны. Чем дальше, тем выше себестоимость каждой тонны нефти и кубометра газа. Есть вероятность наступления момента, когда поддержание добычи нефти и газа в установленных объемах станет практически невозможным делом из-за полного исчерпания ресурсов освоенных месторождений и огромных трудностей освоения новых (например, залегающих на большой глубине запасов минерального сырья).

Поэтому в долгосрочной перспективе нужно переходить от использования быстроисчерпаемых источников энергоносителей к использованию значительно более крупных запасов угля и других видов ныне малоиспользуемого топлива, а также нетопливных ресурсов, в первую очередь отходов (современные технологии их переработки позволяют получить широкую

гамму энергоносителей, начиная от высококачественного авиакеросина, завершая топочным газом) [22].

Наличие природных залежей нефти и газа является исходным основанием для прогнозирования развития добычи топлива и формирования топливно-энергетических балансов. При этом различают классификационные признаки запасов нефти и газа [23].

1. По характеру ресурсов нефти и газа их подразделяют на традиционные и нетрадиционные. К первой категории относятся ресурсы углеводородов, находящиеся в природных резервуарах в жидком или газообразном виде и добываемые путем бурения скважин. Вторая категория включает месторождения, в которых нефть и природный газ находятся в связанных состояниях, что требует применения специальных методов извлечения товарного продукта.

2. По степени достоверности запасы различаются детализацией разведанности месторождений. В этом отношении различают резервы, которые привязаны к определенным месторождениям и имеют высокую достоверность наличия в недрах топлив в установленных объемах и заданного качества и практически подготовлены к разработке, и ресурсы в неоткрытых месторождениях, величины запасов, в которых могут быть оценены только с определенной степенью вероятности и требуют более углубленных изысканий. Для перевода части этих ресурсов в резервы требуется дополнительная, более глубокая доразведка месторождений.

3. Не менее важно также при классификации запасов учитывать глубину и возможность извлечения ресурса, а также гарантии обеспечения рентабельного производства на протяжении срока разработки месторождения. Эти требования приводят к выделению категорий технически извлекаемых ресурсов, которые могут быть извлечены из недр при существующем уровне развития технологий, и экономически рентабельных, которые гарантируют определенный уровень рентабельности для разработчиков ресурсов при заданных ценах на рынке [24].

Начиная с 1991 г. в нефтяной отрасли Республики Казахстан сделано немало. Введены в промышленную разработку крупнейшие месторождения нефти, газа и конденсата – Тенгизское и Карачаганакское. Началась добыча нефти и газа в новых регионах страны. Осуществлены масштабные работы по изучению нефтегазовых структур в шельфовой зоне Каспийского моря. Все это позволило повысить экспортный потенциал страны, что позитивно отразилось на индикаторах, характеризующих общее состояние экономики РК.

К ключевым факторам микроуровня, обуславливающим инвестиционную привлекательность нефтедобывающего сектора Казахстана, по мнению специалистов, следует отнести:

- доказанные запасы нефти;
- уровень обеспеченности запасами;
- показатели добычи нефти и газоконденсата в стране;
- уровень капитальных затрат в сектор разведки и добычи нефти.

Согласно Статическому обзору мировой энергетики, Казахстан обладает доказанными запасами нефти в размере 30 млрд. барр и доказанными запасами природного газа в размере около 1,5 трлн. м³. Это в общемировом объеме запасов данных полезных ископаемых составляет 1,8 и 0,8 % соответственно. По объему доказанных запасов нефти Казахстан занимает 12 место в мире.

В настоящее время государственным балансом полезных ископаемых Казахстана учтены извлекаемые запасы в размере 4,8 млрд. т нефти (267 месторождений), 1,6 трлн м³ свободного газа и газовой шапки (237 объектов), 1,4 трлн. м³ растворенного газа и 441 млн. т конденсата (62 месторождения). Их подавляющая часть сконцентрирована в Атырауской (72 %) и Мангистауской (12 %) областях. Остальные запасы рассредоточены по пяти областям Западного, Центрального, Восточного и Южного регионов страны. Что касается прогнозных ресурсов, то по нефти они составляют порядка 18 млрд. т, в том числе 10 млрд. т приходится на казахстанскую часть Каспийского моря.

Следует отметить, что в последние годы наблюдается сравнительно низкий уровень капитальных затрат в сектор разведки и добычи Казахстана. Так, доля инвестиций в геологоразведку сократилась с 36 % в 2008 г. до 23 % в 2013 г.

Это свидетельствует о том, что в будущем коэффициент обеспеченности запасами будет ухудшаться с сокращением количества новых нефтегазовых проектов.

В будущем для повышения инвестиционной привлекательности нефтедобывающего сектора нужно также обратить внимание на факторы макроуровня. Прежде всего, стоит задача по дальнейшему развитию транспортно-логистической инфраструктуры, системы налогового администрирования и повышению инновационно-технологического потенциала.

В целом, несмотря на краткосрочную уязвимость на фоне глобальных тенденций в нефтегазовой отрасли, среднесрочные перспективы Казахстана по привлечению инвестиций в нефтедобывающий сектор оцениваются высоко. Вместе с тем, необходимо оперативно реагировать на глобальные вызовы, принимая своевременные меры по улучшению факторов инвестиционной привлекательности.

В Казахстане развитие нефтегазовой отрасли базируется, как отмечено выше, в основном, за счет месторождений Прикаспийской впадины, где сосредоточены 75–80 % ресурсов углеводородов. Однако за последние 15 лет здесь сколько-нибудь значимых открытий новых месторождений не было сделано. Отчасти это можно списать на низкие темпы геологоразведочных работ по сравнению с другими нефтепроизводящими странами. Но в основном это связано с тем, что традиционные объекты исследований, приуроченные к мезозойским и палеозойским отложениям, практически исчерпали себя. Как следствие, через 15–20 лет ожидается падение добычи на круп-

нейших месторождениях Тенгиз, Карачаганак и Кашаган и в целом по Казахстану.

Развитие нефтяной отрасли республики едва ли не напрямую зависит от конъюнктуры и спроса на нефть в мире, потому что собственные нужды Казахстана не составляют и половины добываемого углеводородного сырья. В этих практически не управляемых со стороны республики условиях наибольшее значение приобретает транспортировка добываемого сырья до мест его переработки и дальнейшей реализации.

Кроме того, надо иметь в виду то, что в нефти большинства месторождений РК относительно высокий удельный вес парафинов и меркаптанов. Это делает большую часть отечественной нефти невыгодной как для транспортировки и хранения, так и для производства нефтепродуктов. Особенно транспортировка нефти со значительным содержанием парафина создает не столько технические, сколько эксплуатационные проблемы, оказывая тем самым самое негативное влияние на рост соответствующих издержек. Это в условиях огромных расстояний сулит не столько выгоды, сколько издержки. Возможны альтернативные варианты действий: ожидание более совершенных технологичных способов транспортировки со всеми вытекающими отсюда последствиями; консервация рабочих и перспективных для отработки скважин; путь увеличения оборота уже вложенных инвестиций за счет больших объемов добычи нефти [24].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Исполнительный комитет Содружества Независимых Государств. Современное состояние нефтеперерабатывающей промышленности и рынка нефтепродуктов в государствах – участниках СНГ. Информационно-аналитический обзор. – М., 2015. – 33 с.
- [2] Саипов Ж.А., Фахрутдинов Р.З. Современное состояние и пути совершенствования казахстанской нефтепереработки // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 10. – С. 48-52.
- [3] Оразова Г.А., Буканова А.С., Буканова С.К., Науашева Г.Н. Проектирование установки каталитического крекинга в условиях Атырауского НПЗ // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2011. – № 4(64). – С. 176-178.
- [4] Рахматулина Г.Г. Нефтегазовый сектор Казахстана в условиях ЕЭП // Россия и новые государства Евразии. – 2012. – № 1(14). – С. 18-31.
- [5] Школьник В.С. Нефть – символ независимости Казахстана // Нефть и газ Казахстана. – 2002. – № 5. – С. 8-13.
- [6] Васильянова Л.С. Некоторые особенности нефтей Казахстана // Нефть и газ. – 2006. – № 2. – С. 83-92.
- [7] Жумагулов Р.Б. Качество нефти – важный фактор развития перерабатывающей отрасли // Нефть и газ. – 2006. – № 2. – С. 75-82.
- [8] Нефтяная энциклопедия Казахстана. – Алматы, 2005. – 578 с.
- [9] Оразова Г.А. Вариант переработки нефтей месторождений Кенкияк и Жанажол // Вестник АГТУ. – 2008. – № 2(43). – С. 232-235.
- [10] Егоров О.И., Чигаркина О.А., Баймуканов А.С. Нефтегазовый комплекс Казахстана: проблемы развития и эффективного функционирования. – Алматы: Атамұра, 2003. – 536 с.

[11] Ергалиев Г.М. Проблемы экономической оценки потенциала нефтегазового сектора Республики Казахстан // Вестник Государственного университета управления. – 2012. – № 8. – С. 135-140.

[12] Каренов Р.С., Романько Е.Б., Иманбекова А.М., Ахметова А.С. Приоритетные направления развития нефтяной отрасли в мире и Казахстане // Инновации в науке. – 2015. – № 52-2. – С. 61-76.

[13] Джолдасбаева Г.У. Пути повышения конкурентоспособности нефтегазового комплекса за счет диверсификации и реструктуризации: теория, практика, приоритеты (на примере Республики Казахстан): Монография. – Алматы: Экономика, 2012. – 312 с.

[14] Национальный нефтегазовый бренд // «Казахстанская правда», 14 сентября 2014 года. – С. 6.

[15] Оразбаева К., Утенова Б., Курсина М. Формирование нефтехимического кластера и создание интегрированного нефтехимического комплекса в Казахстане // Промышленность Казахстана. – 2014. – № 4(85). – С. 20-22.

[16] Оразбаева К.Н. Исследование состояния формирования нефтехимического кластера и создание интегрированного нефтехимического комплекса в Казахстане // Иннов: электронный научный журнал. – 2016. – № 4(29). – С. 17-23.

[17] Сатыбалды Б.М., Жунусова Р.М. Основные стратегические направления развития нефтегазовой отрасли Республики Казахстан // Молодой ученый. – 2016. – № 23(127). – С. 287-289.

[18] Чердабаев Р.Т. Нефть Казахстана. Вековая история. – 2012. – 115 с.

[19] Сабырова М. Развитие нефтегазового комплекса Казахстана // Wiertnictwo Nafta Gaz. – 2007. – Т. 1, № 24. – С. 451-457.

[20] <http://www.kmg.kz/>, Нефтегазовая отрасль Казахстана.

[21] Романова Е. О возможных путях решения основных проблем энергетической безопасности России // Маркетинг. – 2017. – № 2(153). – С. 3-16.

[22] Каренов Р.С. Основные пути решения казахстанской энергетической проблемы // Вестник Карагандинского университета. Серия Экономика. – 2018. – № 1(89). – С. 88-93.

[23] Сияк Ю.В. Экономическая оценка потенциала мировых запасов нефти и газа // Проблемы прогнозирования. – 2015. – № 6. – С. 86-107.

[24] Каренов Р.С. Экономическая оценка потенциала мировых запасов нефти и обобщенные оценки ресурсов углеводородных топлив в отечественной практике // Вестник Карагандинского университета. Серия Экономика. – 2016. – № 2(82). – С. 88-93.

REFERENCES

[1] Ispolnitel'nyj komitet Sodruzhestva Nezavisimyh Gosudarstv. Sovremennoe sostoyanie neftepererabatyvayushchej promyshlennosti i rynka nefteproduktov v gosudarstvah – uchastnikah SNG. Informacionno-analiticheskij obzor. M., 2015. 33 p.

[2] Saipov Zh.A., Fahrutdinov R.Z. Sovremennoe sostoyanie i puti sovershenstvovaniya kazahstanskoj neftepererabotki // Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. 2017. Vol. 20, N 10. P. 48-52.

[3] Orazova G.A., Bukanova A.S., Bukanova S.K., Nauasheva G.N. Proektirovanie ustanovki kataliticheskogo krekinga v usloviyah Atyrauskogo NPZ // Vestnik KazNU. Seriya himicheskaya. 2011. N 4(64). P. 176-178.

[4] Rahmatulina G.G. Neftegazovyy sektor Kazahstana v usloviyah EEP // Rossiya i novye gosudarstva Evrazii. 2012. N 1(14). P. 18-31.

[5] Shkol'nik V.S. Neft' – simvol nezavisimosti Kazahstana // Neft' i gaz Kazahstana. 2002. N 5. P. 8-13.

[6] Vasil'yanova L. S. Nekotorye osobennosti neftej Kazahstana // Neft' i gaz. 2006. N 2. P. 83-92.

[7] Zhumagulov R.B. Kachestvo nefti – vazhnyj faktor razvitiya pererabatyvayushchej otrasli // Neft' i gaz. 2006. N 2. P. 75-82.

[8] Petroleum encyclopedia of Kazakhstan. Almaty, 2005. 578 p.

- [9] Orazova G.A. Variant pererabotki neftej mestorozhdenij Kenkiyak i ZHanazhol // Vestnik AGTU. 2008. N 2(43). P. 232-235.
- [10] Egorov O.I., Chigarkina O.A., Bajmukanov A.S. Neftegazovyy kompleks Kazahstana: problemy razvitiya i effektivnogo funkcionirovaniya. Almaty: Atamura, 2003. 536 p.
- [11] Ergaliev G.M. Problemy ekonomicheskoy ocenki potentsiala neftegazovogo sektora Respubliki Kazahstan // Vestnik Gosudarstvennogo universiteta upravleniya. 2012. N 8. P. 135-140.
- [12] Karenov R.S., Roman'ko E.B., Imanbekova A.M., Ahmetova A.S. Prioritetnye napravleniya razvitiya neftyanoy otrasli v mire i Kazahstane // Innovacii v nauke. 2015. N 52-2. P. 61-76.
- [13] Dzholdasbaeva G.U. Puti povysheniya konkurentosposobnosti neftegazovogo kompleksa za schet diversifikacii i restrukturizacii: teoriya, praktika, priority (na primere Respubliki Kazahstan): Monografiya. Almaty: Ekonomika, 2012. 312 p.
- [14] Nacional'nyj neftegazovyy brend // «Kazahstanskaya pravda», 14 sentyabrya 2014 goda. P. 6.
- [15] Orazbaeva K., Utenova B., Kursina M. Formirovanie neftekhimicheskogo klastera i sozdanie integrirovannogo neftekhimicheskogo kompleksa v Kazahstane // Promyshlennost' Kazahstana. 2014. N 4(85). P. 20-22.
- [16] Orazbaeva K.N. Issledovanie sostoyaniya formirovaniya neftekhimicheskogo klastera i sozdanie integrirovannogo neftekhimicheskogo kompleksa v Kazahstane // Innov: elektronnyj nauchnyj zhurnal. 2016. N 4(29). P. 17-23.
- [17] Satybaldy B.M., Zhunusova R.M. Osnovnye strategicheskie napravleniya razvitiya neftegazovoy otrasli Respubliki Kazahstan // Molodoj uchenyj. 2016. N 23(127). P. 287-289.
- [18] Cherdabaev R. T. Neft' Kazahstana. Vekovaya istoriya. 2012. 115 p.
- [19] Sabyrova M. Razvitie neftegazovogo kompleksa Kazahstana // Wiertnictwo Nafta Gaz. 2007. Vol. 1, N 24. P. 451-457.
- [20] <http://www.kmg.kz/>, Neftegazovaya otrasl' Kazahstana.
- [21] Romanova E. O vozmozhnyh putyakh resheniya osnovnyh problem energeticheskoy bezopasnosti Rossii // Marketing. 2017. N 2(153). P. 3-16.
- [22] Karenov R.C. Osnovnye puti resheniya kazahstanskoj energeticheskoy problemy // Vestnik Karagandinskogo universiteta. Seriya Ekonomika. 2018. N 1(89). P. 88-93.
- [23] Sinyak Yu.V. Ekonomicheskaya ocenka potentsiala mirovyh zapasov nefiti i gaza // Problemy prognozirovaniya. 2015. N 6. P. 86-107.
- [24] Karenov R.C. Ekonomicheskaya ocenka potentsiala mirovyh zapasov nefiti i obobshchennye ocenki resursov uglevodorodnyh topliv v otechestvennoj praktike // Vestnik Karagandinskogo universiteta. Seriya Ekonomika. 2016. N 2(82). P. 88-93.

Резюме

Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, Т. В. Ковригина, Е. А. Мельников

ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ МҰНАЙ ӨНДЕУ ӨНЕРКӘСІБІ МЕН МҰНАЙ ӨНІМДЕРІ НАРЫҒЫНЫҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ

Шолу мақаласында Қазақстандағы мұнай саласының жалпы даму үрдісі, оның мұнай өндіруші елдердің негізгі экономикаларының бірі ретінде сипаттамасы берілген. Қазақстандағы мұнай өңдеу өнеркәсібінің қалыптасуы және қазіргі жағдайы бойынша әдеби деректер жинақталған. Бұл саладағы жалпы әлемдік үрдіс жеңіл мұнайдың барланған қорларының азаюы және баламалы энергия көздерінің пайда болуы болып табылады. Осыған байланысты мұнай өңдеу өнеркәсібін одан әрі дамыту мұнай мен мұнай қалдықтарын өңдеу тереңдігін арттыруға бағытталған. Күкірттің, металл органикалық заттардың, парафиндердің және басқа коспалардың жоғары құрамына төзімді жаңа технологиялар мен катализаторларды іздестіру

жақын болашақтағы негізгі міндет болып табылады. Мұнай өңдеу зауыттарының сарқынды суларды ағызуды қысқарту және судың бір бөлігін технологиялық циклге қайтару мақсатында тұзсыздандырудың тиімді тәсілдерін әзірлеу мен енгізуді көздейтін су тұтынудың ең жоғары деңгейі бар екендігі көрсетілген.

Түйін сөздер: мұнай өңдеу өнеркәсібі, су тұтыну, тұзсыздандыру, ағынды сулар.

Summary

E. E. Ergozhin, T. K. Chalov, T. V. Kovrigina, Ye. A. Melnikov

MODERN STATE OF THE REFINING INDUSTRY AND OIL PRODUCTS MARKET IN KAZAKHSTAN

In the review article the general trend of development of the oil industry in Kazakhstan is revealed, its characteristic as one of the main economies of the oil-producing countries is given. The literature data on the formation of the oil refining industry and its current state in Kazakhstan are summarized. It is shown that the global trend in this industry is the reduction of proven reserves of light oil and the emergence of alternative energy sources. In this regard, the further development of the oil refining industry is aimed at increasing the depth of oil refining and oil residues. The search for new technologies and catalysts resistant to high sulfur, organometallic, paraffin and other impurities is the main task of the near future. It is shown that oil refineries have the highest level of water consumption, which involves the development and implementation of effective methods of desalination of wastewater in order to reduce their discharge and return part of the water to the process cycle.

Key words: oil-refining industry, water consumption, desalination, wastewater.

*U. ZH. JUSSIPBEKOV, R. M. CHERNYAKOVA, A. A. AGATAYEVA,
K. Y. YERMEKOVA, R. A. KAIYNBAYEVA*

JCS «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan

**STUDYING THE INFLUENCE OF A NUMBER OF FACTORS
ON THE PROCESS OF INTERACTION IN SYSTEMS**

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ and

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$

**Message 3. Study of the effect of the concentration of $VOSO_4 \cdot 3H_2O$
on the composition of the interaction products
in the $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ system using IR spectroscopy**

Abstract. The effect of vanadyl sulfate concentration $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ on the composition of interaction products in the system $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ was studied by IR spectroscopy. The analysis of the IR spectra of samples isolated from the studied equimolecular system indicates the complex nature of the processes occurring in it. It was revealed that in the system under study, mixed ligand complexes of varying composition with the content of H_2O and sulfate groups in the internal sphere are formed. In products with a molar ratio $K_3[Fe(CN)_6] / VOSO_4 \cdot 3H_2O$ equal to 0.22-10, adsorbed and hydrolyzed water is also present. It is established that in the obtained compounds there is a bond $V=O$ and $V-O$. It is shown that the outer and inner sphere undergo changes due to the transition of the valence of the $Fe(III) \leftrightarrow Fe(II)$ complexing agent and vanadium, with the formation of complexes of the vanadium aquatic cyanosulfate type.

Keywords: potassium hexacyanoferrate (III), vanadyl sulfate, hexacyanoferrate (II) ion, hexacyanoferrate (III) ion, complexation, IR spectroscopy.

Introduction. In recent years, considerable attention has been paid to the study of complex compounds of vanadium (IV, V) with various bioactive organic and inorganic compounds [1-3]. However, the study of the complexation processes of inorganic salts with vanadium (IV) is limited. It is known that the formation of complex compounds with oxygen-donor and nitrogen-donor ligands is characteristic of vanadium (IV) [4,5]. In the majority of known complex cyan-, vanadium-containing compounds, for example, in cyanide $K_2[VO(CN)_4]$, oxalate $K_2[VO(C_2O_4)_4]$ and acetylacetonate VO_2 , there is a bond $V=O$, similar to that found in vanadyl salts. Moreover, the number of vanadium (IV) complexes that do not contain the $V=O$ bond is extremely limited [6].

A characteristic feature of vanadyl ion is its tendency to various complexation reactions. Therefore, the interaction of vanadyl sulfate $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ with potassium hexacyanoferrate (III) in an aqueous medium does not exclude the formation of complex compounds of different composition, including crystalline hydrates. Crystal hydrates are the most difficult objects to study. In works related to this direction, the influence of a number of factors, such as donor-acceptor interaction between anions and water molecules, the crystal structure and location

of water in the crystal lattice, the nature and properties of the cation, etc., on the state of water in the crystal is shown [7]. Despite the fact that at the present time numerous studies of crystalline hydrates have been carried out, the results obtained in most cases are not straightforward, especially if we are talking about studying the state of water in them.

In the study of complex compounds of complicated composition the effective methods include infrared spectroscopy (IR). The method of infrared spectroscopy is a universal physico-chemical method, which is used in the study of the structural features of various inorganic and organic compounds. Differences in chemical structure change the nature of the IR spectrum. The number of characteristic absorption bands of atomic groups, their intensity and the position of the maxima observed in the infrared spectra give an idea of the composition of complex substances. In this connection, the most commonly used method for studying complex compounds of various derivatives with transition metals is IR spectroscopy as a mobile and highly sensitive method for obtaining information [8].

The method of infrared spectroscopy is based on the registration and analysis of infrared absorption spectra or incomplete internal reflection of a substance. Most vibrational transitions in molecules and crystal structures of various compounds are realized in the wavelength range $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. The wavelength for each vibration depends on which atoms are involved in it, and it also depends little on their medium. That is, for each functional group (CN, Fe-C, O-H, V-O, etc.), a series of oscillations are characteristic (respectively, of the bands in the IR spectrum). It is on these properties of the IR spectra that the identification of compounds from spectral data is based [9]. From the IR spectra in complex compounds, by comparing them with tabular data and starting compounds, the functional groups and skeleton of the obtained compound can be determined. Indicators of complexation are displacement, splitting, the appearance of new bands, as well as the disappearance of any frequencies from the spectrum serve.

EXPERIMENTAL PART

The study of the effect of the concentration of vanadyl sulfate $\text{VOSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ on the interaction process in the equimolar system $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{--VOSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O--H}_2\text{O}$ was carried out at room temperature (25°C) in an acidic medium under mixing conditions. The concentration of vanadyl sulfate $\text{VOSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was changed from $3\cdot 10^{-3}$ to $2\cdot 10^{-4}$ mol/l. The initial acidity of the medium (pH 3.0) was created with 0.1 N sulfuric acid. After pouring solutions of potassium hexacyanoferrate (III) ($\text{CK}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2\cdot 10^{-3}$ mol/l) and vanadyl sulfate with a given concentration and subsequent exposure of the mixture at a certain time (15 min), the precipitates were filtered. The separated precipitates were dried at 30°C and the IR spectra were taken.

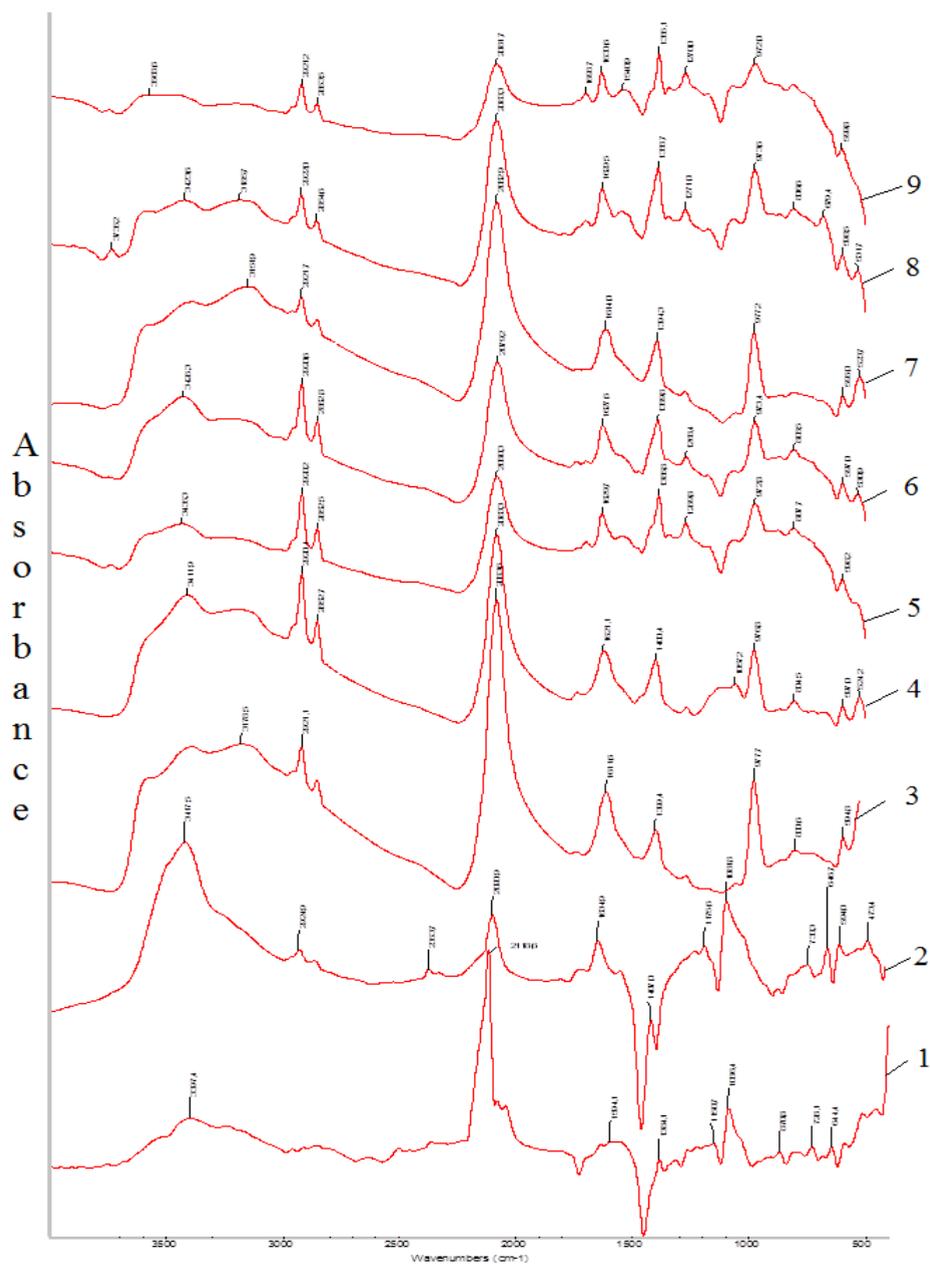
IR spectra were recorded on a «Specord M-80» infrared spectrophotometer in the spectral range of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Samples for the study were prepared by the standard method of fitting with KBr.

RESULTS AND DISCUSSION

IR spectroscopic analysis showed that the spectra of the samples under study (curves 3–9) undergo noticeable changes in comparison with the spectra of the initial salts (curves 1, 2). The area of stretching vibrations of water in products isolated from the equimolecular system $K_3[Fe(CN)_6]-VOSO_4 \cdot 3H_2O-H_2O$ is described by a wider intense range than in the spectrum of vanadyl sulfate (curve 2). The broadening of the absorption band of ν OH oscillations and the appearance of additional peaks on it from the high-frequency side in the area of $3748.9-3722.2\text{ cm}^{-1}$ and low frequencies in the area of $3151.9-3200\text{ cm}^{-1}$, $2955.6-2921.2\text{ cm}^{-1}$ and $2844.4-2882.8\text{ cm}^{-1}$ due to the presence of a large number of water molecules located in different ways relative to the cation and anion and corresponds to at least two types of hydrogen bonding [4, 10, 11]. The first type reflects a strong bond between the interaction of water molecules with each other and a less strong bond between the interaction of water molecules with an ion, and the second type reflects a stronger H-bond with an anion, and a less strong bond between water molecules.

In all the spectra of the samples under study, a wide band of ν O oscillations has two allowed maxima, the position and intensity of which is determined by the concentration of $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ in solution (curves 3–9). According to [12, 13], the high-frequency absorption band in the low-wavelength area of $3388.9-3568.6\text{ cm}^{-1}$ can be attributed to stretching asymmetrical (ν_{as}) oscillations, and the frequency in the longer-wavelength area of $3151.9-3200.0\text{ cm}^{-1}$ to symmetric (ν_s) oscillations of OH groups of water molecules. As the concentration of $VOSO_4$ decreases, their maxima shift to high or low frequencies, and their intensity redistributes. Thus, in the IR spectra of samples obtained from a system with a salt concentration of $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ equal to $0.03-0.009\text{ mol/l}$, where the initial molar ratio of potassium ferricyanide $K_3[Fe(CN)_6]$ to the salt of vanadyl sulfate $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (n) equal to $0.07-0.22$, the maxima of low-wave ν_{as} and high-wave ν_s of OH band oscillations are shifted towards high frequencies, respectively, from 3400 to 3435.3 cm^{-1} and 3178.5 to 3200 cm^{-1} (curves 3-5). Moreover, the frequency intensity $\nu_{as} >$ frequency intensity ν_s . The decrease in the concentration of $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ to $0.007-0.004\text{ mol/l}$ ($n = 0.29-0.5$) shifts these ranges to low frequencies, respectively, from 3426.3 to 3388.8 cm^{-1} and from 3195 to 3151.9 cm^{-1} , and the intensity of the frequency ν_{as} becomes $<$ intensity of the frequency ν_s (curves 6, 7).

A further decrease in the $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ concentration from 0.0004 to 0.0002 mol/l (curves 8,9, $n = 5-10$) is reflected in the enhancement of the low-wave frequency ν_{as} ($3423.6 \leftarrow 3568.6\text{ cm}^{-1}$) and the decrease in high-wave strips ν_s ($3185.7 \rightarrow 3177.8\text{ cm}^{-1}$). Thus, in the IR spectrum of a sample obtained with $C_{VOSO_4} = 0.0002\text{ mol/l}$ ($n = 10$), the low-wave frequency ν_{as} shifts towards higher frequencies by 145 cm^{-1} , and the frequency ν_s of OH vibrations is represented by a diffuse range shifted by 8 cm^{-1} to the long-wave area (in the direction of lower



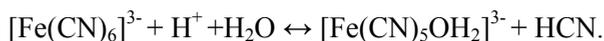
IR spectra of the initial salts and products obtained in the $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ system.

The initial salt: **1** – $K_3[Fe(CN)_6]$, **2** – $VOSO_4 \cdot 3H_2O$. Interaction products in the system $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$: curves **3-9**: $CVOSO_4$, mol/l: **3** – $3 \cdot 10^{-2}$ ($n=0,07$); **4** – $1 \cdot 10^{-2}$ ($n=0,2$); **5** – $9 \cdot 10^{-3}$ ($n=0,22$); **6** – $7 \cdot 10^{-3}$ ($n=0,29$); **7** – $4 \cdot 10^{-3}$ ($n=0,5$); **8** – $4 \cdot 10^{-4}$ ($n=5$); **9** – $2 \cdot 10^{-4}$ ($n=10$)

frequencies) with a simultaneous decrease in its intensity (curve 9). This is due to the strengthening of the H-bond in the sample structure [14].

The revealed changes in the water oscillations in the ν_{as} and ν_s area indicate that the H-bond with the anion increases with decreasing $CVOSO_4$ in the product [14]. Such an enhancement is possible due to the transformation of the structure to oxonium, when particles appear more prone to intermolecular type of interaction. The presence of the oxonium ion H_3O^+ can be judged by the frequencies in the spectrum of the studied samples in the area of $2955.6-2920.4\text{ cm}^{-1}$ and $2844.4-2882.8\text{ cm}^{-1}$, the intensity of which increases with decreasing $CVOSO_4$ from 0.03 to 0.007 mol/l ($n = 0.07-0.29$) (curves 3-6), as well as the presence of weak absorption in the area of $1699-1748.8\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the vibration of the H_3O^+ ion (curves 3-9). Oxonium ion is located inside a three-dimensional ferrocyanide lattice, when water molecules, both coordination and zeolite, are linked into chains of H-bonds with H_3O^+ ions. This leads to the effect of tunneling or proton transfer along the axis of H-bonds: $H_2O \dots H_3O^+ \dots H_2O$. Moreover, such processes are usually facilitated in hydrates [15].

This assumption is confirmed by the fact that on the IR spectra of the studied samples, the δ_{FeCN} bond oscillations (495 and 418 cm^{-1}) overlap with a stronger vibration of the Me-O bond and are not register in the spectra [16]. The found changes in the described spectra of the studied products are explained by the introduction of water molecules directly into the ferrocyanide lattice by equilibrium:



In this case, the replacement of CN^- by H_2O reduces the manifestation of oscillations of the ν_{FeCN} band in the long-wavelength area, which is reflected in the simplification of the spectra of the samples in the low-frequency area: the frequencies 728.1 and 870 cm^{-1} disappear, as well as the bands 1300 and 1384.1 cm^{-1} . Apparently, a high content of vanadium in solutions initiates the formation of H-bonds, since with the increase in $CK_3[Fe(CN)_6]$, the intensity of the frequencies in the indicated areas somewhat decreases (curves 7-9).

The deformation oscillations of water in the IR spectra of the studied products are recorded in two ranges in the area of $1630-1611\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_1\text{ OH}$) and $1400.4-1385.1\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_2\text{ OH}$). Moreover, the latter frequency overlaps the absorption of ν_{CN} (1384.1 cm^{-1}), which is characteristic of the initial $K_3[Fe(CN)_6]$. Comparison of the indicated absorption ranges of the studied samples with similar frequencies in the spectrum of the initial vanadyl sulfate revealed their shift to the long-wavelength area (towards lower frequencies), broadening and increased intensity due to the presence of water of different nature. Although the ranges of deformation oscillations of water are less sensitive to the formation of water by hydrogen bonds of different strength than the frequencies of its valence oscillations [11, 12], however, $\delta\text{ OH}$ fluctuations in the samples under study change (curves 3-9). So, as $CVOSO_4$ decreases in the IR spectrum of samples, the low-

wave frequency δ OH (at high frequencies) shifts towards higher frequencies (1611.6...1630 cm^{-1}), and the high-wave frequency δ OH (at low frequencies) shifts to lower frequencies (1399...1385 cm^{-1}). This indicates first the enhancement of the H-bond, then the H-anion bond, and the presence of a frequency of 1630 cm^{-1} in samples with a concentration of 0.0004–0,0002 mol/l ($n = 0.5$ –10) is already due to the presence of molecular adsorbed water [12]. It should be noted that with decreasing CVOSO₄ (respectively, in samples CK₃[FeCN]₆) increases, the nature of the deformation oscillations of water changes. If in samples obtained from solutions with CVOSO₄ = 0.03-0.01 mol/l ($n = 0.07$ -0.2), the intensity δ_1 OH > δ_2 OH (curves 3,4), then in the sample with CVOSO₄ = 0.009-0.007 mol/l ($n = 0.22$ -0.29), intensity δ_1 OH < δ_2 OH, and the bands become narrower (curve 5) with subsequent broadening (curve 6). In the sample separated from the solution with CVOSO₄ = 0.004 mol/l ($n = 0.5$), the δ_1 OH > δ_2 OH (curve 7), and in the samples obtained from the solution with CVOSO₄ = 0.0004-0,0002 mol/l ($n = 5$ -10), there is a redistribution of the intensity of these frequencies (δ_1 OH < δ_2 OH) and they become narrower (curves 8.9). Significant changes in the δ OH oscillations bands reflect the above described frequency variations in the area of stretching oscillations of the OH group and are associated with the same processes.

Analysis of IR spectra in the area of valence and deformation oscillations of water showed that there is coordination-related water in all selected products, when a stronger bond corresponds to the interaction of water molecules between a hydrogen bond, where the H-bond is stronger with the anion, and less strong between water molecules and also hydrolyzed H₂O. Moreover, the use in our case of the salt of vanadium, containing the sulfate ion VOSO₄·3H₂O, strengthens the H-bond in the crystal hydra.

As shown in [12, 14, 16], water molecules that are part of inorganic crystalline hydrates are not neutral structural elements in the hydrate lattice, but participate in various interactions with the cationic and anionic salt sublattice. Therefore, the fact of the presence of H₂O in the studied samples, which is confirmed by the presence of the absorption region of 1590-1650 cm^{-1} , can serve as evidence of the existence of a water molecule as a whole in the studied compounds. In addition, a weak absorption is recorded in the spectra of all products in the area of 3748.9-3722.2 cm^{-1} , which characterizes the oscillations of free hydroxyl acids resulting from hydrolysis [17, 18].

Thus, crystallization water is present in the obtained samples – this is the H₂O molecule trapped in the crystal lattice by forming hydrogen bonds with the anion or by forming weak ionic bonds with the metal, adsorbed water and non-hydrogen bonds (free) hydroxyl groups, the appearance of which can be explained as the result of a possible hydrolysis process.

There is an intense absorption peak in the IR spectra of all studied samples in the area of 2079.2-2083.6 cm^{-1} and a weak band in the area of 1268.4-1288.8 cm^{-1} , corresponding to the vibrational frequencies of the ferrocyanide ion ν (CN) and

confirming the presence of the ferrocyanide phase. Comparison of the IR spectra of the studied samples with the spectra of the initial $K_3[Fe(CN)_6]$ revealed a significant difference in this area.

The main frequency ν (CN) active in IR absorption shifts the side of lower frequencies by $(34.9-39.3) \text{ cm}^{-1}$ (curves 3-9) on all IR spectra of the samples under study, compared to the spectrum of the initial salt $K_3[Fe(CN)_6]$ (curve 1). Moreover, with a decrease in $CVOSO_4 \cdot 3H_2O$ in solution from 0.03 to 0.007 mol/L ($n = 0.07-0.29$), an increase in the shift of the intense ν (CN) oscillation band towards lower frequencies is observed in the spectra of the obtained products, $2083,6 \rightarrow 2083,3 \rightarrow 2080,3 \rightarrow 2079,2 \text{ cm}^{-1}$ (curves 3-6). A further decrease in the concentration of $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ in the solution from 0.004 to 0.0002 mol/l ($n = 0.5-10$) increases this frequency to $2082.9 \dots 2083.3 \text{ cm}^{-1}$ (curves 7-9), i.e. shifts it toward higher frequencies already $(2.6-4.1) \text{ cm}^{-1}$ compared to the frequency of the previous sample (2079.2 cm^{-1}) (curve 6). In addition, clear broad absorption bands of 1526.6 and 1540.9 cm^{-1} are recorded on the IR spectra of samples isolated from the system with $VOSO_4 = (0.0004-0,0002) \text{ mol/l}$ ($n = 5-10$), which refer to the ν CN oscillations, and with a decrease in the concentration of $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ shift towards higher frequencies (curves 8, 9).

The less intense frequency of valence oscillations of CN bonds in the long-wavelength area of $1268.4-1288.8 \text{ cm}^{-1}$ is also shifted toward lower frequencies compared to the similar band in the initial salt $K_3[Fe(CN)_6]$ (1300 cm^{-1}). However, in contrast to the main ν (CN) band, which lies in the high-frequency area, the described frequency shifts to 0.01 mol/l in the solution towards higher frequencies ($1271.1 \rightarrow 1288.8 \text{ cm}^{-1}$), and as further decreases, $CVOSO_4$ shifts towards lower frequencies, but with a tendency to a slight increase in samples isolated from a solution with a low content of vanadium salts: $1269.8 \rightarrow 1268.4$ (for $n = 0.22-0.29$) and $1268.8 \rightarrow 1271 \rightarrow 1270 \text{ cm}^{-1}$ (for $n = 0.5-10$).

It should be noted that the change in the intensity of the absorption band ν (CN), depending on $CVOSO_4$, is undulating. So the intensity of the frequency in the area of $1268.4-1288.8 \text{ cm}^{-1}$ with decreasing $CVOSO_4$ from 0.03 to 0.009 mol/l ($n = 0.07-0.22$) decreases (curves 3-5), from 0.007 to 0.004 mol/l ($n = 0.29-0.5$) increases (curves 6.7), and from 0.0004 to 0.0002 mol/l ($n = 5-10$) decreases again (curves 8.9). While the main frequency ν CN, lying in the area of $2079.2-2083.6 \text{ cm}^{-1}$, with the same concentrations of $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ first increases, then decreases and then increases again.

A low-intensity band is recorded in the low-frequency area of $800-810 \text{ cm}^{-1}$ in the IR spectra of all samples, which also characterizes the oscillations ν CN and is shifted relative to the analogous frequency in the spectrum of the initial salt $K_3[Fe(CN)_6]$ (870.8 cm^{-1}) by $70,8-60.8 \text{ cm}^{-1}$ towards low frequencies. At the same time, with decreasing $CVOSO_4$, the nature of this frequency changes noticeably. It is prescribed by a narrow absorption band in samples with $n = 0.07-0.29$ (curves 3-6), then it is noticeably broadened in the sample with $n=0.5$ (curve 7), and with a subsequent decrease in the concentration of vanadyl sulfate again

narrows ($n=5$ and 10 , curves 8.9) with a simultaneous decrease in intensity in the last sample ($n=10$).

Since the frequencies ν CN undergo changes in all the studied samples, this means that the relative increase or decrease in the values of frequencies and their intensity is due to changes in the force coefficients. It is known that for Fe (II) and Fe (III) hexacyanocomplexes, a decrease in the oxidation state of iron from 3 to 2 reduces the basic frequency ν (CN) [4,19], and an increase in the oxidation state of Fe from 2 to 3 increases its frequency [4]. Perhaps the change in the valence of the Me-complexing agent (Fe) explains the fact that with decreasing CVOSO_4 there is a tendency first to decrease in the frequencies ν CN, then to increase them and then again to decrease. The wavy frequency change is accompanied by restructuring of the hexacyanoferrate anion: hexacyanoferrate (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow$ hexacyanoferrate (II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and hexacyanoferrate (II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow$ hexacyanoferrate (III), that is, the transition of $\text{Fe}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ occurs [4, 19]. Moreover, the presence in the system of hexacyanoferrate (III) ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ is possible both due to the formation of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ transition), and due to its excess, when $\text{CVOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < \text{CK}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ conditions are created in the system under study.

According to [4], characteristic frequencies $\nu(\text{CN})$ and ν FeC are sensitive to the nature of the outer-sphere ion in the IR spectra of ferri- and ferrocyanide compounds. So, the frequencies $\nu(\text{CN})$ hexacyanoferrate (III) ion $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ are higher than the frequencies $\nu(\text{CN})$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, the frequencies νFeC of ferricyanide are less than νFeC of ferrocyanides, which is associated with the greater role of π -dative components in bonds of ferrocyanide groups. In this case, the kinematic interaction coefficients are practically independent of the type of hexacyanoferrate ion. The change in the intensity and position of frequencies is explained by a decrease in the contribution of the π -dative component to the FeCN bonds (iron-cyano groups), which leads to stabilization of the CN bonds and a decrease in the order of the FeC bonds. With an increase in the polarizing effect of the outer-sphere cation, the bonds of the NM are strengthened due to the displacement of electrons from the loosening orbitals of the CN groups, as a result the CN bond is strengthened. This effect is transmitted through the CN groups to strengthen the FeC bond and causes electrons to be pulled away from the iron atom towards the CN groups. As a result of the described processes, there is a change in the valence of iron in hexacyanoferrate-ion and its restructuring and, as a consequence, a change in the intensity of the frequencies. Since, with decreasing CVOSO_4 , the main frequencies of ν CN bonds oscillations undergo changes of a wave-like nature, it is possible to form hexacyanoferrate complexes with both ferrocyanide and ferricyanide anions. A change in the ferrocyanide lattice in the obtained products is also indicated by the absence in the spectra of all samples of the frequency of 1150.7 cm^{-1} and the absorption bands of 728.1 ; 644.4 and 418 cm^{-1} , characteristic for the oscillations of the ν and δ CN bonds, recorded in the IR spectrum of the individual salt $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (curve 1).

In the IR spectra of the samples under study, the area of oscillations of VO bonds undergoes significant changes as compared with the spectrum of the initial salt $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Thus, the frequencies of 730.3 and 473.4 cm^{-1} disappear from the spectra of the studied products, which correspond to oscillations of VO bonds in $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The frequency is fixed in the area of $972.0\text{--}977.7 \text{ cm}^{-1}$ in all IR spectra, the position of which allows to refer it to the oscillations of the double V = O bond [5,20,21]. Moreover, the maximum of this frequency relative to the peaks of the initial salt of $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1081.8 cm^{-1}) shifts toward lower frequencies by $109.8\text{--}104.1 \text{ cm}^{-1}$. A comparative analysis of the IR spectra of the obtained samples showed that with a decrease in the concentration of $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from 0.03 to 0.009 mol/l ($n = 0.07\text{--}0.22$), the absorption intensity of the indicated frequency decreases with a simultaneous shift of maximum to the lower frequency area $977, 7 \text{ cm}^{-1} \leftarrow 976.8 \text{ cm}^{-1} \leftarrow 972.8 \text{ cm}^{-1}$ (curves 3-5). The intensity of the band increases slightly with its simultaneous shift towards high frequencies $973.4 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 977, 2 \text{ cm}^{-1}$ (curves 6,7) in samples isolated from the system with $\text{CVOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.007\text{--}0.004 \text{ mol/l}$ ($n = 0.29\text{--}0.5$), and with $\text{CVOSO}_4 = 0.0004\text{--}0.0002 \text{ mol/l}$ ($n = 5\text{--}10$), the frequency intensity decreases again with its maximum shifted towards low frequencies $973.6 \text{ cm}^{-1} \leftarrow 972 \text{ cm}^{-1}$ (curves 8, 9).

A new frequency is recorded in the low-frequency area $522.2\text{--}531.7 \text{ cm}^{-1}$ (curves 3-4, 6-8) in the IR spectra of samples obtained from a system with $n = 0.07\text{--}0.2$ and $n = 0.29\text{--}0.5$, which is absent in the spectra of samples isolated from the system with $n = 0.22$ and 10 (curves 5 and 9). A comparison of the IR spectra of the studied samples showed that in samples with $n = 0.07\text{--}0.2$ and $n = 0.29$, the described absorption band shifts towards high frequencies $522.2 \rightarrow 524.2 \dots \rightarrow 530 \text{ cm}^{-1}$, in for a sample with $n = 0.5$, it decreases by 6.3 cm^{-1} (523.7 cm^{-1}), and with $n = 5$ it increases again with respect to the previous frequency by 8 cm^{-1} (531.7 cm^{-1}). According to [20,21], the described frequency by its position in the IR spectrum can be attributed to the vibrations of ordinary V–O bonds. The appearance of such a connection in the obtained products is probably due to the formation of new coordination compounds. According to [23-26], in the IR spectra of products isolated from water-salt vanadium-containing systems, the V = O and V–O bonds were found. Moreover, vibrations of V–O bonds are most sensitive to the structure of the complex due to the stretching of O–O bonds in the complexes [23, 24]. In this case, the valence vibrations of the V = O bond in the tetravalent vanadium oxo complexes are usually found in the higher frequency range compared to the pentavalent vanadium oxo complexes [26, 27]. Infrared spectroscopy is used by us to prove the presence of functional groups in the molecule. Therefore, we believe that the identified shift of the vibrational frequencies of the VO bonds in the IR spectra of the samples under study indirectly indicates the formation in them of an ordinary V–O and double bond. This is confirmed by the appearance of a weakly pronounced band in the area of $800\text{--}810 \text{ cm}^{-1}$ in the spectra of the studied samples. This frequency

characterizes the stretching of O-O bonds [22-24, 25]. Therefore, its wave-like character of displacement depending on CVOSO₄: 800.6 ($n = 0.07$) ← 800.4 ($n = 0.2$) ← 807.7 ($n = 0.22$) → 806.5 ($n = 0.29$) → 800 ($n = 0.5$) → 806.6 ($n = 5$) → 810 cm⁻¹ ($n = 10$) is due to the formation of both V = O and V-O bonds in products.

According to [20, 28], in a complex ion with the same coordination number of the central atom, an increase in the valence of the cation by one shifts the absorption bands to higher frequencies. The detected change in the IR spectra of the samples under study, as well as the values of the frequencies of valence oscillations of the V = O bonds, are explained by redox processes occurring in the K₃[Fe(CN)₆]-VOSO₄·3H₂O-H₂O system. It is known that vanadium in oxidation states (IV) and (V) and iron in oxidation states (II) and (III) are a very complex redox system [6]. In this case, vanadium (IV) easily transforms from the tetravalent state (+4) to the pentavalent (+5) and back [29], and Fe (III), Me-complexing agent in potassium ferricyanide, to Fe (II) and back [4, 19]. Given the properties of vanadium (IV, V) and hexacyanoferrate (III, II), it can be said that under certain conditions in the system under study changes in the valence of the V⁴⁺ ↔ V⁵⁺ and Fe (II) ↔ Fe (III) cations, which leads to the above-described shift of the vibration absorption bands VO and CN links in the high-frequency or low-frequency area. In addition, the average intensity frequencies of 1081.8 and 1086.4 cm⁻¹, corresponding respectively to the vibrations of the V = O and CN bond groups in the initial salts of VOSO₄ · 3H₂O and K₃[Fe(CN)₆] (curves 1, 2), disappear in obtained samples, instead of the expected amplification of the peak intensity due to the superposition of close signals of the specified frequencies. In this case, in the IR spectrum of the selected samples, starting from $n = 0.2$ (curve 4-9), there is a weakly pronounced band of 1057.2 cm⁻¹. With decreasing CVOSO₄ in a solution, the intensity of the frequency in the IR spectra of the selected samples decreases, and its *maximum* wave-like shifts to the low- or high-wave area. So in the spectra of samples with $n = 0.22$ (curve 5) *maximum* is shifted towards high frequencies (1066.6 cm⁻¹), with $n = 0.29-0.5$ (curves 6.7) - into the low frequency area (1064.8 and 1055.5 cm⁻¹), and at higher values of $n = 5-10$ (curves 8.9) - again to the side from high frequencies (1066.7 cm⁻¹). The revealed changes in the nature and position of this frequency in the spectrum are apparently due to the above-described processes, accompanied by a change in the valence of the Me complexing agent and the vanadium (IV) cation.

The range of oscillations of the SO₄²⁻ ion is noteworthy. On the IR spectra of all samples, there is a clearly pronounced absorption band in the area of 594.0-599.8 cm⁻¹, which belongs to the δ SO₄²⁻ ion oscillations, which indicates the presence of a sulfo group in the obtained compounds. Moreover, the maximum shift of the signal of this band to the high frequency area 594.0.....599.8 cm⁻¹ as CVOSO₄·3H₂O decreases in solution (n increases) indicates the in-sphere state of SO₄²⁻ in the complex [20]. Probably in this case the SO₄²⁻ ion is coordinated with the metal, its symmetry is reduced from Td (SO₄²⁻ ion) to C_{2v} with the formation

of a bidentate complex [20]. This assumption is confirmed by the presence of weak peaks at 1100 and 1166 cm^{-1} (curve 4) in samples with $n = 0.2$, and 679.4 cm^{-1} (curve 6) in the sample with $n = 5$, as well as the absence in all spectra frequencies of 646.7 cm^{-1} , corresponding to the deformation vibrations (δ) of the SO_4^{2-} ion. The formation of complex compounds containing a sulfo group is reflected not above the described displacement and redistribution of the intensities of the characteristic absorption frequencies of the ferrocyanide anion, as well as the VO bonds. The presence of the SO_4^{2-} -anion in the samples under study is also indicated by the pattern of changes in the spectrum in the area of the deformation and stretching vibrations of water compared with the IR spectrum of the initial vanadium ferricyanide salt (curve 2). However, given the nature of the change in ν OH vibrations and the previously described introduction of H_2O molecules into the ferrocyanide lattice, we can assume the formation of complex compounds with ligands, including both the sulfo group and the water molecule. The formation of different-ligand compounds in the system under study, depending on the concentration of vanadium salt, is also indicated by the wave-like nature of the change in the value of frequencies corresponding to fluctuations in the SO_4 group. So, in the IR spectra of samples with $n=0.07-0.22$, the δSO_4^{2-} band with decreasing CVOSO_4 is shifted to the long-wavelength area ($594 \leftarrow 597 \leftarrow 598.2 \text{ cm}^{-1}$), in samples with $n = 0.29-0.5$ fixed in the low-wave area (597 and 596 cm^{-1}), as compared with the previous one (598.2 cm^{-1}), and in samples with $n = 5.0-10.0$ it moves back to the long-wave area $598.5 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 599.8 \text{ cm}^{-1}$. The introduction of the sulfo group into the complex is confirmed by the appearance in the spectrum of the sample with $n = 5$ an additional signal of 679.4 cm^{-1} , which refers to the stretching vibrations of the S-O bonds and the SO_4^{2-} groups [20, 30]. The presence of sulfate-ligand in the spectrum of the samples under study indicates the complex nature of the vanadium ion [4, 20-23].

Thus, on the basis of the conducted studies, it was revealed that the concentration of vanadyl sulfate has a significant effect on the composition of complex compounds obtained in the equimolecular system $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]-\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. In the system under study, mixed ligand (mixed) complexes of variable composition are formed. In the inner sphere of such complexes are water and the sulfate group, i.e. aquatic sulfate complexes are formed. Moreover, in complex compounds with $n = 0.22-10$ (curves 5-9) there is also adsorbed and hydrolytic water, which is located in the external sphere. Judging by the nature of the IR spectra, the external and internal spheres undergo changes due to the transition of the $\text{Fe}(\text{III}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{II})$ complexing agent and the change in Me valence in the external sphere, i.e. replacing K^+ with V^{4+} or VO^{2+} to form compounds - vanadium aquatic sulphates (vanadyl). It is possible that under certain conditions (a change in VOSO_4) the transition $\text{V}(\text{IV}) \leftrightarrow \text{V}(\text{V})$ takes place, and, starting with $n=0.29$ to $n=5$, aquatic sulfate vanadates are also formed. It should be noted that it is quite difficult to fully identify the vibrations of hexacyanoferrate complexes with vanadium (vanadyl), since the IR spectra represent a complex system of

absorption bands of hexacyanoferrate ligands, bonds of the mixed ligand Me (VO), as well as distorted crystal lattice [31]. The analysis of the IR spectra of samples isolated from an equimolecular system at different concentrations of the salt $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ indicates the complex nature of the processes occurring in it.

REFERENCES

- [1] Lapochkin O.V. Preparation and study of complex compounds with amino acids: glycine, [A]-alanine, [B]-alanine: Abstract – 15.00.02. Pyatigorsk, 2008. 22 p.
- [2] Kornev V.I., Kropacheva T.N., Sorokina U.V. Coordination compounds of oxovanadium (IV) with organophosphorus complexes in aqueous solutions // Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60, N 3. P. 458-464.
- [3] Popova T.V., Scheglova N.V., Petrova I.V. Complexation of vanadium (III) with pyrophosphate - anions // Her. higher studies institutions. Chemistry and Chemical technology Series. 2009. Vol. 52, N 3. P. 11-15.
- [4] Tananaev I.V., Seifer G.B., Kharitonov Yu.Y., Kuznetsov V.G., Korolkov A.P. Chemistry of Ferrocyanides. M.: Science, 1971. 320 p.
- [5] Kolosov N.A. Coordination compounds of vanadium (+3, +4, +5) with ligands of OO-, ONO- and OON-types as catalysts for the reaction of polymerization and oligomerization of α -olefins: Abstract ... 02.00.01; 02.00.06. M., 2017. 24 p.
- [6] Based on site materials: helpiks.org/6-37234.html (date of the application 20.02.2019).
- [7] Based on site materials: msd.com.ua/sostoyanie-vody-v...i...kristallogidratax(date of the application 20.02.2019).
- [8] Degtyarik M.M., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A. Investigation of complex compounds of copper (II) by N-monosubstituted tetrazoles by the method of IR - spectroscopy // Bulletin of BSU. 2009. Series 2, N 2. P. 3-6.
- [9] Panikorovsky T.L., Britvin S.N. The use of infrared spectroscopy to study the structural features of organic and inorganic compounds // St. Petersburg state university, 2013. P. 1-5: based on site materials: xrd.spbu.ru/netcat_files/userfiles/ About use...(date of the application 20.02.2019).
- [10] Yukhnevich G.V. Infrared Water Spectroscopy. M.: Science, 1973. P. 1762-1766.
- [11] Karyakin A.V., Kriventsova G.A. State of water in organic and inorganic compounds. M.: Science, 1973. 123 p.
- [12] Based on site materials: [msd.com.ua/sostoyanie-vody-v-organicheskix ...voda-v...](http://msd.com.ua/sostoyanie-vody-v-organicheskix...voda-v...) (date of the application: 22.01.2019).
- [13] Ordinartsev D.P., Sviridov A.V., Naboichenko S.S., Yurchenko V.V. Sorption extraction of vanadium compounds from acid solutions by highly dispersed modified aluminosilicate // SUSU Journal. Metallurgy Series. 2017. Vol. 17, N 10. P. 79-82.
- [14] Stenkin Yu.A. Spectroscopic manifestations of the hydrogen bond in dielectric crystals and amorphous systems during radiation and thermal effects: abstract...02.00.04.: Omsk, 2000. 16 p.: based on site materials: dissercat.com...proyavleniya...v-dielektricheskikh...i...(date of the application: 22.01.2019).
- [15] Timokhin V.M., Garmash V.M., Tedzhetov V.A. Infrared spectra of wide-gap crystals with proton conductivity // Electron. scientific Journal: Current problems of science and education. Section: Physics and Mathematics. 2013. N 3: based on site materials: science-education.ru/ru/article/view...(date of the application: 22.01.2019).
- [16] Makatun V.N., Shchegrov L.N. The state of water in inorganic crystalline hydrates and the peculiarities of the reaction of their dehydration // Advances in Chemistry. 1972. Vol. 41. P. 1937-1950.
- [17] Vorobeva N.M., Fedorova E.V., Baranova N.I. Vanadium: biological role, toxicology and formacological use // Medits. scientific and applied journals "Biosphere". 2013. Vol. 5, N 1. P. 77- 82.

[18] Anisimov A.V., Lesnugin A.Z., Senayvin V.M., Vedorova E.V. Vanadium peroxo complexes with pyridine ligandes as sulfide oxidation catalysts // Petroleum Chemistru. 2002. Vol. 42. P. 121-123.

[19] Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh. IR spectroscopic and X-ray diffraction studies of ferrocyanide compounds obtained in systems « $K_3[Fe(CN)_6] \cdot FeSO_4 \cdot 7H_2O \cdot H_2O$ » and $K_4[Fe(CN)_6] \cdot FeSO_4 \cdot 7H_2O \cdot H_2O$ // Chemical Journal of Kazakhstan. 2013. N 4. P. 98-107.

[20] Based on site materials: vuzlit.ru/321639/ionnoe...vanadiya...produktivnogo...

[21] Itkis D.M. Superfine materials based on vanadium and manganese oxides for lithium-ion and lithium-air chemical current sources: Abstract ... 02.00.21; 02.00.05. M.: 2-nd format, 2010. 24 p.

[22] Wu J.-Q., Li Y.-S. Well-defined vanadium complexes as the catalysts for olefin polymerization // Coord. Chem. Rev. 2011. Vol. 255. P. 2303-2314.

[23] Fedorova E.V., Rybakov V.B., Senyavi V.M., et al. Synthesis and crystal structure of sodium (2,2-bipyridyl)oxodiperoxovanadate(V) octahydrate // Russ. J. Coord. Chem. 2002. Vol. 28. P. 483-486.

[24] Anisimov A.V., Fedorova E.V., Nesterenko P.N., Senyavin V.M., Tarakanova A.V. Stereoselective Oxidation of Sulfides in the Presence of Chiral Peroxovanadium Complexes // Bulletin of Moscow State University. Series 2: Chemistry. 2007. N 3. P. 201-206.

[25] Podvalnaya N.V., Volkov V.L. Hydrolytic precipitation of calcium polyvanadates in solutions of vanadium (IV), (V) // Journal of Inorganic Chemistry. Series: Physico-chemistry solutions. 2007. Vol. 52, N 9. P. 1566-1571.

[26] Fedorova E.V. Oxidation of organic sulfides with hydrogen peroxide in the presence of vanadium peroxocomplexes: Abstract ... 02.00.13: petrochemistry. M.: MSU, 2003. 34 p.

[27] Vorobeva N.M., Fedorova E.V., Baranova N.I. Vanadium: biological role, toxicology and formacological application // Interdisciplinary scientific journal "Biosphere". 2013. Vol. 5, N 1. P. 77-96.

[28] Based on site materials: cryst.geol.msu.ru/literature/kurs/2008_03_...(date of the application: 22.01.2019).

[29] Sukhanov A.A., Yakutseni, Petrova Yu.E. Evaluation of the prospects for the industrial development of the metal-bearing potential of oil and possible ways of its implementation // Oil and Gas Geology. Theory and practice. 2012. Vol. 7, N 4. P. 1-23.

[30] Nwe Schwan U. Sorption extraction of vanadium (V) from dilute solutions: Dis. ... Candidate of Technical Sciences: 05.17.02 / Mendeleev RCTU. - M., 2014. 150 p. Inv. No. 005550507.

[31] Nakamoto K. IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. M.: Mir, 1991. 536 p.

Резюме

*Ө. Ж. Жүсіпбеков, Р. М. Чернякова,
А. А. Ағатаева, Қ. Е. Ермекова, Р. А. Қайыңбаева*

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ және
 $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕГІ
ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУ ПРОЦЕСІНЕ КЕЙБІР ФАКТОРЛАРДЫҢ
ӨСЕРІН ЗЕРТТЕУ

3-хабарлама. $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ жүйесіндегі өзара әрекеттесу өнімдерінің құрамына $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ концентрациясының әсерін ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы зерттеу

ИҚ-спектроскопия әдісімен $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ жүйесіндегі өзара әрекеттесу өнімдерінің құрамына ванадил сульфаты $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ концентрациясының әсері зерттелді. Зерттеліп отырған эквимольарлы жүйеден бөліп алынған

үлгілердің ИК-спектрлеріне талдау жасау нәтижесі ондағы жүретін процестердің өте күрделі екенін көрсетті. Зерттеліп отырған жүйеде ішкі сферасында H_2O мен сульфат топтары бар ауыспалы құрамды әртүрлі лигандалы (аралас) кешендер түзілетіні анықталды. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ мольдік қатынасы 0,22-10 тең өнімдерде, сондай-ақ, абсорбцияланған және гидролизді су бар. Алынған қосылыстарда $\text{V}=\text{O}$ және $\text{V}-\text{O}$ байланысы болатыны анықталды. Сыртқы және ішкі сфералары ванадий аквацианосульфаты секілді кешенді түзе отырып, кешен түзушінің $\text{Fe}(\text{III}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{II})$ және ванадийдің валенттілігі ауысуына негізделген өзгерістерге ұшырайтыны көрсетілді.

Түйінді сөздер: калий (III) гексацианоферраты, ванадил сульфаты, гексацианоферрат (II) ионы, гексацианоферрат (III) ионы, кешен түзілу, ИК-спектроскопия.

Резюме

*У. Ж. Джусипбеков, Р. М. Чернякова,
А. А. Агатаева, К. Е. Ермакова, Р. А. Кайынбаева*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЯДА ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМАХ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$
и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Сообщение 3. Изучение влияние концентрации $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на состав продуктов взаимодействия в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ методом ИК-спектроскопии

Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние концентрации сульфата ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на состав продуктов взаимодействия в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. Проведенный анализ ИК-спектров образцов, выделенных из исследуемой эквимолекулярной системы, указывает на сложный характер протекающих в ней процессов. Выявлено, что в исследуемой системе образуются разнолигандные (смешанные) комплексы переменного состава с содержанием H_2O и сульфатогруппы во внутренней сфере. В продуктах с мольным соотношением $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, равным 0,22-10 присутствует также адсорбированная и гидролизная вода. Установлено, что в полученных соединениях присутствует связь $\text{V}=\text{O}$ и $\text{V}-\text{O}$. Показано, что внешняя и внутренняя сфера претерпевает изменения, обусловленные переходом валентности комплексообразователя $\text{Fe}(\text{III}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{II})$ и ванадия, с образованием комплексов типа аквацианосульфатов ванадия.

Ключевые слова: гексацианоферрат (III) калия, сульфат ванадила, гексацианоферрат (II) ион, гексацианоферрат (III) ион, комплексообразование, ИК-спектроскопия.

ZH. N. KAINARBAYEVA, A. M. KARTAY,
R. B. SARIYEVA, B. K. DONENOV, M. B. UMERZAKOVA

JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, Kazakhstan

DEVELOPMENT OF ALTERNATIVE WAYS OF OBTAINING BIOMASS OF *ARTHROSPIRA PLATENSIS* SUITABLE FOR LARGE-SCALE PRODUCTION

Abstract. Comparative data on the determination of quantitative indicators for the process accumulation biomass of *Arthrospira platensis* depending on the nature of the used nutrient medium is considered. It is shown that using the alternative resources such as carbonat the source of the main nutrient element in the nutrient medium (raw natural soda and raw soda by absorbed flue gas CO₂) and geothermal hydrocarbonate water lead to increase on yield and decrease the cost of biomass produced, and at the same time to decrease greenhouse gas concentrations of CO₂ in the atmosphere. It is noted, that obtaining biomass at lower production costs is associated by decrease in the cost of mineral salts in the nutrient medium (about 23%), which makes the proposed method favorable for obtaining biomass on enlarge scale.

Keywords: microalgae, biomass, *Arthrospira platensis*, nutrient medium, cultivation, amassing, yield.

Due to the effects of global warming, special attention is now being paid to stabilizing or reducing the concentration of greenhouse gases in the atmosphere. Due to the increase in global overall emission level, deforestation and the intensive use of thermal energy, where the product of combustion of fuels carbon dioxide is one of the main greenhouse gases. Therefore, in recent years, great interest has been shown in the fixation of CO₂ by biological agents using microalgae to minimize the effect of this sequestration on the environment. In addition, microalgae are widely used both in laboratory and on an industrial scale for the production of high value-added molecules in pharmaceuticals, cosmetics, animal feed and food products, i.e. the main aspect of biofixation of CO₂ by microalgae is associated with the production of added-value molecules. One of them are natural biodegradable surface-active substances (surfactants). Interest in the production of biodegradable surfactants is caused not only by their ability to biodegrade, but also with biological compatibility with living organisms and low toxicity. Due to this, they have found wide application in pharmaceuticals, biomedicine, cosmetics and the food industry, and in most cases do no harm after use, both in relation to the object of exposure, and in relation to the environment. Of great interest are biodegradable surfactants consisting of complex natural molecules of plant matter, which have excellent surface-active properties. Although the use of traditional natural compounds is associated with problems caused by the competition with food products, the surfactants obtained from vegetable oils (rapeseed, olive and flax) are already available to consumers.

Therefore, developments aimed to create non-toxic and biodegradable surfactants which are not competing by production of food products are of great scientific interest [1-4].

Therefore, the search for new types of alternative raw materials for biodegradable surfactants is becoming extremely important. However, the progress achieved in the field of synthesis of natural biodegradable surfactants (based on sugars, sterols and fatty acids) does not yet allow their widespread use on a commercial scale. The main limiting factors are the high cost and the presence, as noted above, of the competitive struggle with food products. The use of alternative renewable resources, such as microalgae, which do not compete with the food supply chain, is relevant and practically in demand. Among the available raw materials for the production of biodegradable surfactants, microalgae biomass has good potential for the following reasons: higher growth rates than terrestrial biomass sources; the ability to capture gaseous CO₂ when growing microalgae in a wide variety of climates and lands, converting it to organic matter using solar energy; the ability to store solar energy in energy-rich compounds such as lipids; lack of direct competition with agriculture and the ability to use salt water sources. That is why this approach to solving the problem should be considered as a promising method to counteract global warming and the energy crisis.

It should be particularly noted that with autotrophic photosynthesis of a microalgae culture using alternative methods, three tasks can be solved simultaneously: obtaining raw materials for the production of products with high added value, including biodegradable surfactants [4]; carbon sequestration (CO₂ biofixation) [5-7]; wastewater treatment [8].

Therefore, in order to create a raw material base for the synthesis of new biodegradable surfactants, work was started on obtaining biomass of *Arthrospira platensis* (the scientific name of Spirulina) in Kazakhstan using various alternative sources of nutrient medium and energy [9]. For the study, *Arthrospira platensis* biomass, produced by the method of its autotrophic cultivation, was used [10]. Since the use of distilled water in the production of *Arthrospira platensis* on a large scale is economically unjustified, distilled water was replaced by more affordable natural water, that does not contain impurities [9]. Considering that the standard nutrient medium for *Arthrospira platensis* is alkaline in nature, geothermal water from underground well No. 20a was used (Shauyelder group of geothermal waters located in the northwestern part of the Arys artesian basin in the district center of Shauyelder, Otyrar region of the Turkestan region, Kazakhstan). The study of the chemical composition and some characteristics of this water showed that underground water has a hydrocarbonate nature, and it may well be suitable for use as the basis of a nutrient medium for cultivation of *Arthrospira platensis* in industrial conditions.

It is known, that the nature of the nutrient medium is the main factor determining the process of forming the component composition of the resulting biomass and, as a result, its surface-active properties, which allows to purposefully

carry out the biosynthesis of raw materials for the production of surfactants. The authors of [11] showed the ability to control the surface-active properties of the biomass extract of the microalgae *Arthrospira platensis*: complete exclusion of phosphorus and increased nitrogen content in the nutrient medium resulted in a biomass extract, which corresponds to a low level of surface tension ($31.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). In addition, as shown in [12], the biomass yield of microalgae depends on the composition of the nutrient medium. At the same time, as a result of the replacement of a part of Zarrouk nutrient medium with an organic extract of chicken manure (rich in nitrogen and phosphorus), productivity was increased and the cost of biomass was reduced.

There are known studies that aimed to increase the biomass yield and, consequently, reduce its cost by changing the composition of the nutrient medium using an integrated carbon capture system and algae production (Bicarbonate-based Integrated Carbon Capture and Algae Production System - BICCAPS), proposed by the authors [6] and successfully tested in [7]. It is shown that the absorption solution (the basis of a liquid nutrient medium) based on sodium carbonate can be recycled up to 7 times without reducing the productivity of microalgae.

In the present work, instead of pure sodium carbonate, natural raw soda was used (component composition, %: sodium carbonate hydrate $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 39.9; throne $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, 23.5; thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 24.4; burkeit $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$, 12.3%), as it is a cheaper natural carbon raw material for growing microalgae, since its industrial production was introduced by quarrying. In addition, raw soda has high solubility in water. By absorbing carbon dioxide with a solution of this system, the raw soda is enriched with sodium bicarbonate due to the transfer of carbonate to bicarbonate. Further, its solution, enriched with bicarbonate, can be used in the process of cultivation of microalgae, which convert solubilized CO_2 into biomass [5-7]. At the end of this process, the biomass is removed by filtration from a solution of the nutrient medium, and the spent nutrient solution of soda, having a higher content of carbonate component, due to the extracted CO_2 , is recycled to absorb CO_2 . As a source of CO_2 a mixture of flue gas of power plants can be used.

EXPERIMENTAL PART

Production of microalgae biomass: Arthrospira platensis biomass was obtained by the method of autotrophic photosynthesis in a pilot photobioreactor, which is a laboratory test-accumulative tubular installation (figure 1) in various nutrient media, which are based on the liquid nutrient medium, which are distilled water and underground mineral water of hydrocarbonate nature extracted from a depth of 1800 m with a temperature at the wellhead of 75°C , located in the settlement of Shauelder, Otyrar region, Turkestan region of Kazakhstan. Zarrouk solution was used as nutrient medium, minerals: macronutrients ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) - NaHCO_3 , 8.0; KNO_3 , 2.0; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.12; NaCl , 1.0; carbamide, 0.02; Na_2EDTA , 0.08;



Figure 1 – Laboratory installation of tubular photobioreactor

+ distilled or geothermal hydrocarbonate water, as well as trace elements ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) - Na_2EDTA , 0.5; H_3BO_3 , 2.86; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.81; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.222; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.079; MoO_3 , 0.015; NH_4VO_3 , 0.02296; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.04398; $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 0.0960; $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 0.04398; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.01794; $\text{Ti}(\text{SO}_4)_3$, 0.040). The growth time of the microalgae was 17 days under natural light conditions at an ambient air temperature of 20–30 °C, the medium was aerated with the help of fresh air or a mixture of CO_2 and air. Biomass was separated by filtering the suspension. Then it was washed with fresh water, dried and then subjected to grinding.

In our nutrient medium, commercial NaHCO_3 in Zarruk's environment was replaced with an equivalent amount of a solution of natural raw soda, and in another case, raw soda that previously subjected to CO_2 absorption (raw soda/ CO_2) of the flue gas of a coal-fired power plant (Ekibastuz GRES-1, Kazakhstan). When carrying out cultivation on an enlarged scale, the temperature of the nutrient medium (25–30°C) is provided by an alternative source of energy – geothermal waters of underground wells.

Component composition of raw soda, %: sodium carbonate hydrate $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 39.9; $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, 23.5; thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$, 24.4; Burkeite $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$, 12.3%).

Quantitative indicators of growth and accumulation of *Arthrospira platensis* biomass in Zarruk medium and experimental medium based on bicarbonate water and raw soda were determined by measuring the optical density of culture media on a Perkin Elmer lambda-35 UV spectrometer in the wavelength range from 420 to 650 nm the peaks of the components of the biomass components, based on the absolute values of which were judged on the nature of growth and accumulation of biomass in suspension, the final concentration was determined by the gravimetric method after collecting biomass.

Flue gas CO_2 absorption was performed with a solution of natural raw soda in the flue gas flow of Ekibastuz GRES-1. The process was monitored by measuring the concentration of CO_2 on the Polar gas analyzer at the inlet and outlet of the absorber (figure 2). The insert into the operating ducts of unit No. 5 was carried out directly on the site immediately after the electrostatic precipitator.

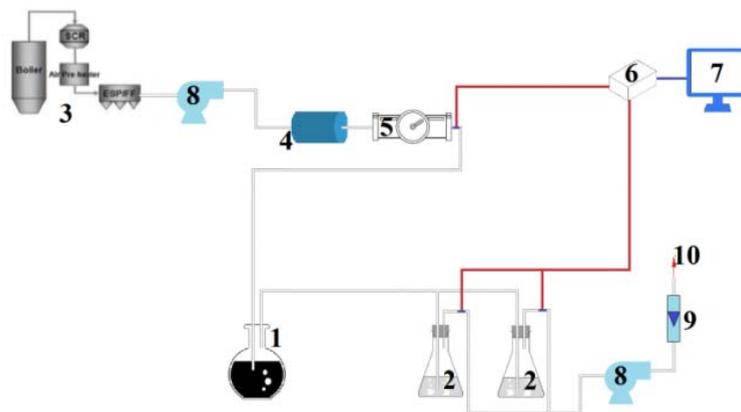


Figure 2 – Diagram of absorption of flue gas CO_2 by raw soda:
 1 - buffer solution, 2 - absorber soda solutions, 3 - electrostatic precipitator, 4 - filter,
 5 - gas / air flow meter, 6 - gas measuring point, 7 - computer, 8 - compressors (exhausters),
 9 - rotameter, 10 - line of connection with the factory exhaust pipe

X-ray phase analysis of raw soda after absorption of flue gas CO_2 was conducted on D8 Advance (Bruker), $\alpha\text{-Cu}$, pipe voltage of 40 kV, current of 40 mA. The processing of the obtained diffractogram data and the calculation of the interplanar distances were carried out using the EVA software. Sample decoding and phase search were performed using the Search/match program using the PDF-2 Powder Diffractometric Database.

RESULTS AND DISCUSSION

The potential of applicability of microalgae biomass for use as a raw material for the production of any valuable substances is determined by its effective productivity, which is ensured by optimizing the process of cultivation of microalgae cells [12]. One of the main parameters of this process is the nutrient medium; therefore, we carried out work to change its composition and its effect on the biomass yield. We have studied the nutrient medium in which commercial NaHCO_3 in the Zarrouk medium was replaced by natural raw soda, in the other case, raw soda/ CO_2 . It has been established that their use, with all other biogenic elements of Zarrouk medium composition unchanged in the nutrient medium both on the basis of distilled water and on the basis of geothermal bicarbonate water, is quite applicable, since such a replacement has a positive effect on the processes of biomass growth and formation of *Arthrospira platensis* (table 1).

As follows from this table, the growth characteristics of the samples studied by 2 times or more (taking into account the initial concentrations) exceed similar parameters in comparison with the case when baking soda is the main nutrient element, while the best results are obtained using raw soda and raw soda/ CO_2 in distilled water.

Table 1 – *Arthrospira platensis* biomass cultivation conditions and yield

| Nutrient medium | | | $T_{\text{medium}}, ^\circ\text{C}$ | Biomass content, g·L ⁻¹ | | Increase in biomass content | pH medium | |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------|-----------------------------|-----------|-------|
| main biogenic element | liquid base | barbotage | | start | end | | start | final |
| Raw natural soda | Distilled water | Air | 25.5 | 0.202 | 3.99 | ~ 20 times | 9.5 | 10.5 |
| Raw natural soda | Distilled water | air + CO ₂ | | 0.202 | 2.77 | ~ 14 times | 9.5 | 9.2 |
| Raw natural soda | Subterranean hydrocarbonate water | air | | 0.241 | 3.79 | ~ 16 times | 9.2 | 10.4 |
| Raw natural soda | Subterranean hydrocarbonate water | air + CO ₂ | | 0.241 | 3.65 | ~ 15 times | 9.2 | 9.4 |
| Raw soda/CO ₂ | Distilled water | air + CO ₂ | 23.4 | 0.191 | 3.63 | ~ 19 times | 9.4 | 10 |
| Sodium hydrocarbonate* | Distilled water | air + CO ₂ | 21.5 | 0.208 | 1.62 | ~ 8 times | 8.6 | 9.1 |
| Sodium hydrocarbonate * | Subterranean hydrocarbonate water | air + CO ₂ | | 0.208 | 1.6 | ~ 8 times | 8.6 | 8.8 |

*Previously acquired data [9].

It can also be seen that in the case of enriched soda (raw soda/CO₂), the increase in biomass from the initial soda is larger compared to raw soda (19 and 14 times, respectively), which is apparently due to an increase in sodium bicarbonate content in raw soda as a result of its absorption of flue gas CO₂. An X-ray analysis obtained by X-ray phase analysis (figure 3) revealed that sodium bicarbonate in the raw soda/CO₂ is in the form of a trona — Na₂CO₃NaHCO₃, and its content is 52 %. This is due to the transformation of sodium carbonate (Na₂CO₃)

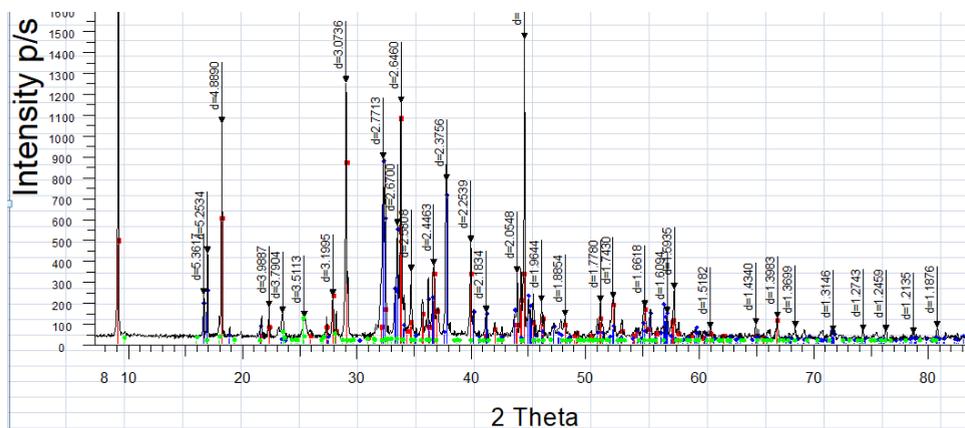


Figure 3 – X-ray pattern of natural raw soda after flue gas CO₂ absorption

raw soda after carbon dioxide absorption into sodium bicarbonate (NaHCO_3) according to the well-known equation: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{NaHCO}_3$. The proposed integrated carbon sequestration and algae production system (BICCAPS) based on sodium bicarbonate details the mechanism of transformation of sodium carbonate to bicarbonate when CO_2 is absorbed [5, 6].

From the data of table 1 it also follows that during the cultivation of microalgae using sodium bicarbonate as a source of nutrient, the pH gradually increases. This, according to [5], is due to the biological fixation of CO_2 in the form of carbon, biomass and the release of hydroxide ions $[\text{OH}]^-$, which occurs as a result of photosynthesis. They further interact with unreacted sodium bicarbonate to form carbonate. The carbonate solution obtained in this way can be re-directed to the process of CO_2 absorption of flue gas (recycle), which leads to the formation of a technologically closed biomass cultivation cycle. As shown [7], such a nutrient medium can be recycled up to 7 times without reducing the productivity of microalgae.

Based on the above data, we can say that the developed nutrient medium for growing biomass *Arthrospira platensis*, in which natural soda or raw soda/ CO_2 is taken as the main nutrient, can be used to cultivate microalgae biomass. At the same time, it can be obtained with lower costs, since the calculations made show that replacing marketable sodium bicarbonate in a nutrient medium by an alternative source, natural raw soda, will reduce the cost of mineral salts by 23% (table 2). In the case of raw soda/ CO_2 , the issue of environmental protection is also being addressed – the capture of CO_2 from the flue gas of a coal-fired power plant emitted into the atmosphere. As is known, at present, special attention is directed at stabilizing or reducing the concentration of greenhouse gases in the atmosphere, one of the main ones being carbon dioxide. In addition, additional savings in production costs will be obtained from the use of underground bicarbonate water instead of distilled water. Therefore, the proposed method of cultivation of biomass *Arthrospira platensis* can be considered suitable for release on an aggregate scale and the development on its basis of biodegradable surfactants.

Table 2 – Comparison of costs of mineral salts of traditional cultivation mode and alternative cultivation mode

| Modes | Main salts used in the nutrient medium | Price of salts, KZT/g | Consumption norm, g/L | Cost, per liter, KZT | Total cost of per liter, KZT |
|-------------------------|---|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------------|
| Traditional cultivation | Sodium bicarbonate NaHCO_3 | 0,15 | 8 | 1,2 | 2,71 |
| | Potassium nitrate KNO_3 | 0,67 | 2 | 1,34 | |
| | Diammonium phosphate $(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{HPO}_4$ | 0,85 | 0,2 | 0,17 | |
| Alternative cultivation | Raw natural soda (KNO_3 and $(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{HPO}_4$ no changes) | 0,036 | 16 | 0,576 | 2,086 (decrease in cost 23%) |

Thus, the growth characteristics of the biomass of *Arthrospira platensis* in various nutrient media were determined. The source of the main nutrient element carbon in the nutrient medium was varied. It was proposed to replace commercial sodium bicarbonate (NaHCO_3) in Zarruk's standard medium with an equivalent amount of a solution of natural raw soda, raw soda with absorbed CO_2 of the flue gas of a coal-fired power plant, and use geothermal hydrocarbonate water as a liquid nutrient medium to produce microalgae biomass. Such a replacement significantly affects the yield of biomass and allows you to get it with lower cost, suitable for release on an aggregate scale and the development of biodegradable surfactants. It was found that the replacement of sodium bicarbonate with raw soda will reduce the cost of mineral salts by 23 %. If we also take into account the additional contribution from compensation for reducing CO_2 emissions into the environment, as well as the use of underground hydrocarbonate water instead of distilled water, the savings increase. Due to that, there is both an economic and social effect.

For work on an enlarged scale, a pilot photobioreactor located in the immediate vicinity of the geothermal water well and operating on the basis of alternative resources is to be used. Those are, in addition to geothermal hydrocarbonate water - the liquid base of the nutrient medium, natural raw soda or raw soda/ CO_2 – the main sources of nutrient, and the thermal energy of geothermal water used to ensure the temperature regime of the biotechnological process.

REFERENCES

- [1] Fakruddin M.D. Biosurfactant: Production and Application // J. Pet. Environ Biotechnol. 2012. Vol. 3. P. 124-128. doi:10.4172/2157-7463.1000124
- [2] Santos D.Kh.F., Rufino R.D., Luna J.M., Santos V.A., Sarubbo L.A. Review Biosurfactants: Multifunctional Biomolecules of the 21st Century // Int. J. Mol. Sci. 2016. Vol. 17(3). P. 401-405. doi:10.3390/ijms17030401
- [3] Paniagua-Michel J.J., Olmos-Soto J., Morales-Guerrero E.R. Algal and microbial exopolysaccharides: new insights as biosurfactants and bioemulsifiers // Adv. Food Nutr. Res. 2014. Vol. 73. P. 221-257. doi: 10.1016/B978-0-12-800268-1.00011-1
- [4] Radmann E.M., DeMorais E.G., DeOliveira C.F., Kellen Z., Costa J.A.V. Microalgae cultivation for biosurfactant production // African J. Microbiol. Res. 2015. Vol. 9, N 47. P. 2283-2289.
- [5] Chi Z., O'Fallon J.V., Chen S. Bicarbonate produced from carbon capture for algae culture // Trends Biotechnol. 2011. Vol. 29(11). P. 537-541. doi: 10.1016/j.tibtech.2011.06.006
- [6] Chi Z., Xie Y., Elloy F., Zheng Y., Hu Y., Chen S. Bicarbonate-based Integrated Carbon Capture and Algae Production System with alkalihalophilic cyanobacterium // Bioresour Technol. 2013. Vol. 133(4). P. 513-521. doi: 10.1016/j.biortech.2013.01.150
- [7] Könst P., Mireles I.H., Stel R., Os P., Goetheer E. Integrated system for capturing CO_2 as feedstock for algae production // Energy Procedia. 2017. Vol. 114. P. 7126-7132 (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).
- [8] Solovchenko A.E., Lukyanov A.A., Vasilyev S.G., Savanina Ya.V., Solovchenko O.V., Labokova E.S. Possibilities of microalgae bioconversion of agricultural waster // Vest. Mosk. univer. Biology series. 2013. N 4. P. 38-48.
- [9] Kainarbayeva Zh.N., Kartay A.M., Sarieva R.B., Donenov B.K., Umerzakova M.B. Potential of production of biodegradable surfactants from spirulina biomass in Kazakhstan conditions // Chemical journal of Kazakhstan. 2018. N 3. P. 133-144.

[10] Zeng X., Danquah M. K., Zhang Sh., Zhang X., Wu M., Chen X. D., Ng I.-S., Jing K., Lu Y. Autotrophic Cultivation of *Spirulina platensis* for CO₂ fixation and phycoerythrin production // Chem. Engin. J. 2012. Vol. 183. P. 192-197.

[11] Carvalho L.F., DeOliveira M.S., Costa A.V. Evaluation of the Influence of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in the Culture and Production of biosurfactants by Microalga *Spirulina* // J. Engin. Res. and Appl. 2014. Vol. 4, Is. 6. P. 90-98.

[12] Gorbunova S.Yu., Zhondareva Ya.D. Using poultry farms wastewater to increase *Arthrospira platensis* (nordst) geitler productivity // VestnikSPbGU. 2015. Ser. 3. Vol. 1. P. 70-77.

Резюме

Ж. Н. Қайнарбаева, А. М. Қартай, Р. Б. Сариева, Б. Қ. Доненов, М. Б. Өмірзакова

КЕҢ КӨЛЕМДІ *ARTHROSPIRA PLATENSIS* ӨНДІРІСІНЕ ЖАРАМДЫ БИОМАССАЛАР АЛУДЫҢ БАЛАМАЛЫ ӘДІСТЕРІН ЖАСАУ

Қоректік ортаның табиғатына байланысты *Arthrospira platensis* биомассасының жинтық процесінің сандық көрсеткіштерін анықтау бойынша салыстырмалы деректер келтірілген. Баламалы ресурстарды пайдалану қоректік ортада көміртек элементінің негізгі биогеоді көзі және геотермалды гидрокарбонатты су, өндірілетін биомассаның шығымының артуына және өзіндік құнының төмендеуіне, сонымен қатар, атмосферада парникті газдың СО₂ концентрациясының төмендеуіне әкеледі. Аз шығынмен биомассаны алу, қоректік ортаның минералды тұздарына жұмсалатын шығындардың азаюымен байланысты, бұл ұсынылып отырған әдіс ірі ауқымда биомассаны алуға қолайлы етеді.

Түйін сөздер: микробалдыр, биомасса, *Arthrospira platensis*, қоректік орта, өсіру, жинақтау, шығым.

Резюме

Ж. Н. Қайнарбаева, А. М. Қартай, Р. Б. Сариева, Б. Қ. Доненов, М. Б. Умерзакова

РАЗРАБОТКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИОМАССЫ *ARTHROSPIRA PLATENSIS*, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ ИХ КРУПНОМАСШТАБНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Приведены сравнительные данные по определению количественных показателей процесса накопления биомассы *Arthrospira platensis* в зависимости от природы использованной питательной среды. Показано, что использование альтернативных ресурсов: источника основного биогеодного элемента углерода в питательной среде (сода-сырец и сода-сырец с абсорбированным СО₂ дымового газа) и геотермальной гидрокарбонатной воды, приводит к увеличению выхода и снижению себестоимости производимой биомассы и одновременно к снижению концентрации парникового газа СО₂ в атмосфере. Отмечено, что получение биомассы с меньшими затратами связано с уменьшением расходов на минеральные соли питательной среды (на 23%), что делает предлагаемый способ благоприятным для получения биомассы в укрупненных масштабах.

Ключевые слова: микроводоросль, биомасса, *Arthrospira platensis*, питательная среда, культивирование, накопление, выход.

Д. ШАМЕТ, Л. Э. АГИБАЕВА, Р. А. МАНГАЗБАЕВА, Г. А. МУН

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

ПОЛУЧЕНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГЕЛЛАНА И АКРИЛАТОВ

Аннотация. Статья посвящена получению трехкомпонентных гидрогелевых систем на основе геллана, 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), изучению их набухающих и термочувствительных свойств. Синтез основан на вещественном инициировании в присутствии сшивающего агента бисакриламида. Показано, что получение гидрогеля основано на образовании полувзаимопроникающей сетки. Установлено, добавление геллана к акрилатным мономерам приводит к увеличению набухающих свойств гидрогелей ГЭА-ГЭМА-Геллан, а также приводит к смещению температуры коллапса в более широкий диапазон от 38 до 59°C.

Ключевые слова: геллан, 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат, гидрогель, термочувствительные свойства.

Последние десятилетия характеризуется неослабевающим интересом исследователей к «интеллектуальным» или «стимулчувствительным» полимерным системам [1-10]. Достоинством таких стимулчувствительных полимерных гидрогелей является способность претерпевать конформационные переходы в ответ на небольшие изменения условий внешней среды. Чувствительность гидрогелей к любому внешнему воздействию определяется их химическим составом, а именно наличием групп атомов, реагирующих на данный фактор. Указанные спектры уникальных свойств стимулчувствительных полимерных систем являются актуальными для дополнительного исследования полимерных форм, а также для предложения по их практическому использованию в биомедицине [11-22].

Ранее [23] был изучен синтез свойств гидрогелей на основе 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), а также реакции комплексообразования сополимеров на основе 2-гидроксиэтилметакрилата. ГЭАиГЭМА – это акрилатные мономеры, которые отличаются между собой только наличием одного метильного звена.

Гомополимеры на основе этих мономеров не обладают термочувствительными свойствами. Показано, что сополимеризация указанных сомономеров приводит к образованию системы с термочувствительными свойствами за счет изменения гидрофобно-гидрофильного баланса макроцепи. В этом преимущество данных систем. В связи с этим, хотелось бы расширить их диапазон термочувствительности, придать им более высокую биосовместимость, а также биоразлагаемые свойства. Введение третьего биосовместимого и биоразлагаемого компонента в систему сополимеров ГЭА-ГЭМА может способствовать сдвигу температуры фазового перехода.

Роль такого компонента может выполнять геллан. Геллан – это полисахарид микробиологического происхождения, имеющий огромную перспективу для применения в биомедицине. Геллан биосовместимый, доступный коммерческий продукт, который характеризуется высокими гелеобразующими свойствами. Таким образом, создание гидрогелей на основе трехкомпонентной системы ГЭА-ГЭМА-Геллан может быть перспективной идеей для получения гидрогелей, обладающих термочувствительными, биоразлагаемыми свойствами.

Характеристика исходных веществ. *2-гидроксиэтилакрилат* (ГЭА) с содержанием основного продукта 96% производства фирмы "Aldrich-ChemicalCo." (США) очищали от ингибитора на рефракционной колонне "Normeshliff" (Germany) при пониженном давлении. *2-гидроксиэтилметакрилат* (ГЭМА) производства фирмы "AldrichChemicalCo." (США) очищали двукратной перегонкой непосредственно перед использованием. *Геллан*, «GelzanTMCM» ("Zhejiang DSM Zhongken Biotechnology Co., Ltd", Китай), *N,N'-Метилен-бис-акриламид* ("Aldrich", USA), *хлорид натрия* марки «х.ч.» (ОО «Сигма Тек», Россия) использовали без дополнительной очистки.

Синтез трехкомпонентных гидрогелей. В работе были получены трехкомпонентные гидрогели на основе геллана и акрилатных мономеров ГЭА и ГЭМА в присутствии инициатора – персульфата аммония и сшивающего агента – N,N'-метилен-бисакриламида. Для приготовления гидрогелей в системе [ГЭА]:[ГЭМА]:[Геллан] использовались соотношения 20:10:0,5; 20:10:0,6; 20:10:0,7; 20:10:1 об.% к 5 мл общего раствора, при постоянном содержании инициатора 0,01г и сшивающего агента – 0,005 г. Объем воды в системе составил 3,5 мл.

Для этого навески геллана были растворены в 1,5 мл дистиллированной воды и гомогенизированы в течение суток. Отдельно был приготовлен раствор, содержащий персульфат аммония и N,N'-метилен-бисакриламида, в 2 мл воды. В отдельных стаканах были смешаны мономеры ГЭМА 1 мл и ГЭА 0,5 мл. Приготовленные растворы были соединены в следующем порядке: раствор инициатора и сшивающего агента был добавлен к мономерной смеси, затем полученную смесь добавили к раствору геллана при перемешивании. Далее готовый раствор был перелит в стеклянную ампулу, герметично закрыт и помещен в термостат при 60°C на 30-40 минут. По истечении времени ампулы были изъяты из термостата и охлаждены под струей холодной воды. Охлажденные ампулы были разбиты для извлечения гидрогелей. Далее гидрогели были очищены от непрореагировавшего мономера путем длительной промывки в воде в течение месяца.

Физико-химические методы исследования. *Изучение степени набухания* было проведено гравиметрическим методом. Расчет степени набухания проводили по следующей формуле (2.1):

$$\alpha = \frac{m_{\text{наб.}} - m_{\text{сух.}}}{m_{\text{сух.}}} \times 100\%, \quad (2.1)$$

где $m_{\text{наб}}$ – масса равновесно набухшего полимерного гидрогеля; $m_{\text{сух}}$ – масса сухого геля. Массу сухого вещества в геле определяли на аналитических весах Sartorius (Германия) после высушивания образца в лиофильной сушке.

Выход гель-фракции гидрогелей на основе геллана, ГЭА и ГЭМА был рассчитан по следующим формуле (2.2):

$$G = \frac{m_{\text{сух.}}}{m_{\text{синт.}}} \times 100\% \quad (2.2)$$

Массу сухого образца определяли после высушивания образца в вакуумном шкафу до постоянного веса. Степень набухания определяли в нескольких параллельных опытах и использовали среднее значение.

Изменения объемов гидрогелей на основе геллана, ГЭА и ГЭМА в зависимости от температуры и ионной силы были изучены с помощью катетометра «В-630» (Ижумский приборостроительный завод, Россия). Образцы гидрогелей были помещены в термостатируемые ячейки, заполненные дистиллированной водой или солевыми растворами с различной ионной силой. Изменение объемов гидрогелей было рассчитано согласно следующей формуле:

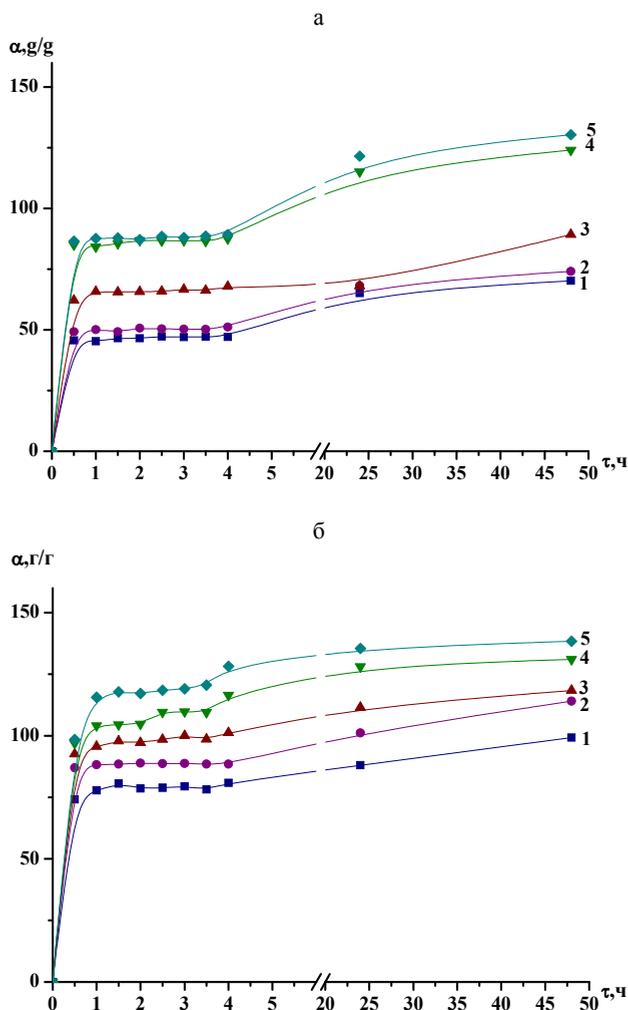
$$\frac{V}{V_0} = d_{\text{тек}} \left(\frac{d_{\text{наб}}}{d_{\text{ф}} \cdot d_{\text{под}}} \right), \quad (2.3)$$

где $\frac{V}{V_0}$ – относительное изменение объема гидрогеля; $d_{\text{тек}}$ – диаметр гидрогеля в процессе измерения; $d_{\text{наб}}$ – диаметр набухшего гидрогеля, мм; $d_{\text{ф}}$ – диаметр формы, мм; $d_{\text{под}}$ – диаметр подложки, мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез трехкомпонентной системы основывался на результатах по синтезу ГЭА-ГЭМА [23]. При этом на подготовительном этапе синтеза отдельно были приготовлены растворы исходных и вспомогательных компонентов с последующим их смешиванием, что создает возможность для получения более однородной реакционной смеси в дальнейшем. В результате визуально было определено, что полученные гидрогели отличаются цветом и плотностью в зависимости от содержания геллана. В ходе реакции полученные двухкомпонентные гидрогели на основе ГЭА-ГЭМА оставались прозрачными, а гидрогели на основе трехкомпонентной системы ГЭА-ГЭМА-Геллан становились непрозрачными и слегка опалесцировали. Характерная мутность гидрогелей может свидетельствовать о повышении гидрофобности в системе. Также полученные гидрогели после извлечения из ампул хорошо держат форму и не деформируются, что свидетельствовало о формировании сшитой структуры. При этом, гелеобразование в системе ГЭА-ГЭМА-Геллане наблюдалось при содержании геллана выше 1 %.

Далее в работе были изучены физико-химические свойства полученных гидрогелей на основе геллана: степень набухания, термочувствительность, механические свойства, а также возможность использования данных гелей в качестве системы доставки лекарственного вещества. Одна из главных характеристик гидрогеля – степень набухания α , которая определяется количеством поглощенной полимером жидкости и рассчитывается, как соотношение массы сетки в набухшем состоянии к массе сетки в сухом состоянии. На рисунке 1 приведена кинетика набухания в воде и изотони-

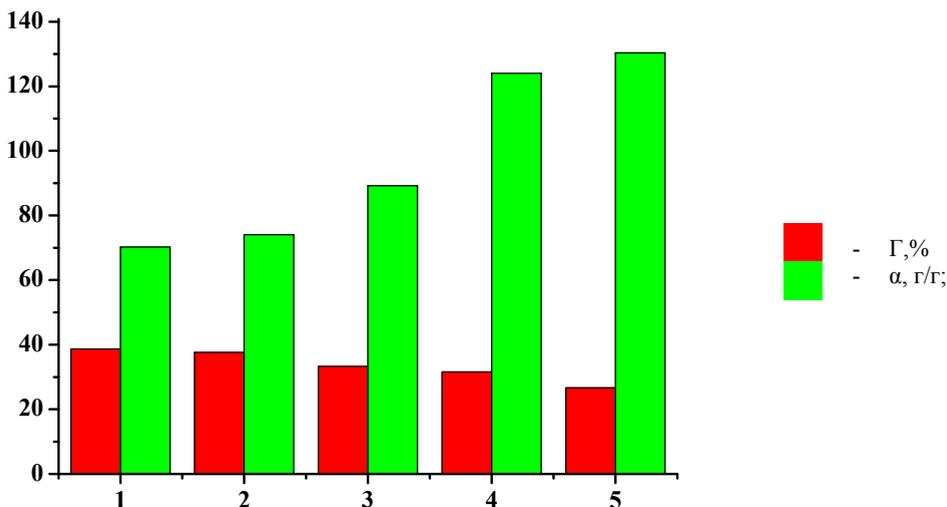


[ГЭА]:[ГЭМА] = 20:10 (1) об.%; [ГЭА]:[ГЭМА]:[Геллан] = 20:10:0,5 (2), 20:10:0,6 (3),
20:10:0,7 (4), 20:10:1 (5) об.%

Рисунок 1 – Кинетика набухания гидрогелей ГЭА-ГЭМА-Геллан в воде (а) и в изотоническом растворе (б)

ческом растворе трехкомпонентных гидрогелей на основе геллана и акрилатных мономеров, полученных веществным инициированием, а на рисунке 2 – зависимость равновесной степени набухания и выхода гель фракции от состава исходной мономерной смеси.

Из графиков, представленных на рисунке 1, можно наблюдать единую закономерность, что при погружении полученных в работе гидрогелей в воду значения степени набухания резко увеличиваются в первые 30 минут, достигая для разных образцов максимального значения α от 45 до 135 г/г. В дальнейшем степень набухания повышается, но значительно медленнее и равновесного своего значения достигает на вторые сутки. Также увеличение содержания доли геллана в исходной реакционной смеси повышает степень набухания полученных гидрогелей. Аналогичную закономерность можно наблюдать в изотоническом растворе, где степень набухания гелей достигает равновесного значения $\alpha = 50 \div 150$ г/г.



[ГЭА]:[ГЭМА]= 20:10 (1) об.%;
 [ГЭА]:[ГЭМА]:[Геллан] = 20:10:0,5 (2);
 20:10:0,6 (3); 20:10:0,7 (4); 20:10:1,0 (5) об.%

Рисунок 2 – Зависимость равновесной степени набухания (α , г/г) и выхода гель-фракции (Γ , %) гидрогелей ГЭМА-ГЭА и ГЭА-ГЭМА-Геллан

На гистограммах рисунка 2 очевидна линия роста степени набухания с увеличением содержания геллана, но при этом выход гель-фракции снижается. Показано, что гидрогели [ГЭА]:[ГЭМА]:[Геллан] – 20:10:1,0 об.% обладают наибольшей степенью набухания – $\alpha = 135$ г/г и наименьшим выходом гель-фракции $\Gamma = 24\%$, а гидрогели ГЭМА-ГЭА имеют противоположный характер, наименьшая степень набухания – $\alpha = 65$ г/г и наибольший выход гель-фракции $\Gamma = 38\%$.

На основании полученных результатов было сделано предположение, что в ходе синтеза образуется полувзаимопроникающая сетка. При этом сетка образована за счёт химических связей между ГЭА и ГЭМА, а геллан включен за счет физических взаимодействий с акрилатами. Предположительная схема образования полувзаимопроникающей сетки представлена на рисунке 3.

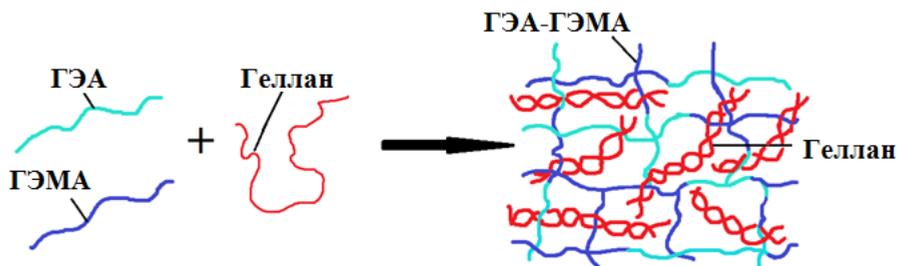
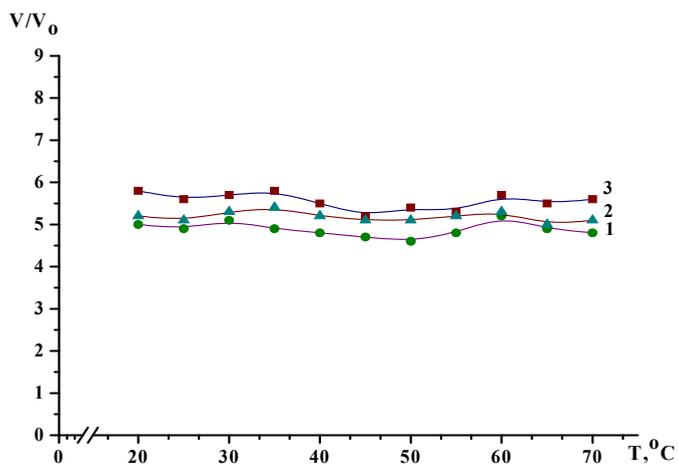


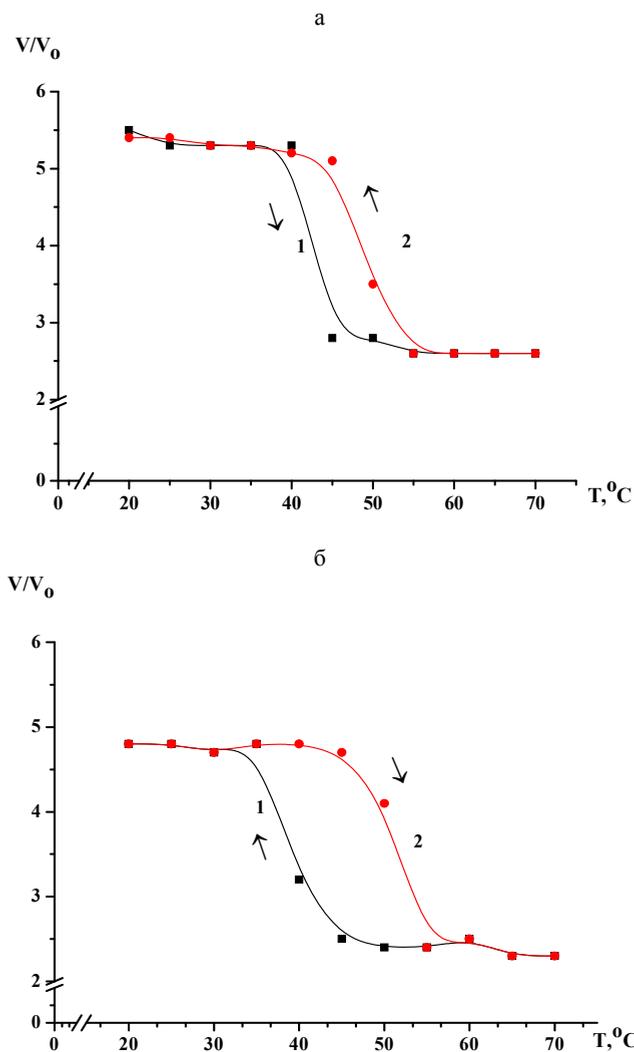
Рисунок 3 – Схема образования полувзаимопроникающей сети на основе акрилатных мономеров и геллана

Известно, что сополимеры ГЭА-ГЭМА, полученные при вещественном инициировании, обладают термочувствительностью[23]. В связи с этим были изучены термочувствительные свойства гидрогелей ГЭА-ГЭМА-Геллан путем измерения изменения относительного объема гидрогеля с помощью катетометра (рисунки 4, 5).



[ГЭА]:[ГЭМА]:[Геллан] = 20:10:0,6 (1), 20:10:0,7 (2), 20:10:1,0 (3) об. %

Рисунок 4 – Зависимость изменений объемов гидрогелей [ГЭА]:[ГЭМА]:[Геллан] при изменении температуры



а – [ГЭМА]:[ГЭА] = 20:10 об.%; б – [ГЭА]:[ГЭМА]:[Геллан] = 20:10:0,5 об.%

Рисунок 5– Зависимость изменений объемов гидрогелей при увеличении (1) и снижении (2) температуры

Как видно из данных, представленных на рисунке 5а, с повышением температуры наблюдается уменьшение объема полимерных сеток ГЭА-ГЭМА в диапазоне от 38 до 48°C, т.е. почти двухкратная их контракция, что, очевидно, обусловлено усилением гидрофобных взаимодействий с участием звеньев ГЭМА и стабилизацией в результате этого компактных конформаций макроцепей сополимера. При понижении температуры трехкомпонентные гидрогели набухают в интервале от 59 до 38°C и достигают исходных объемов. Стоит отметить, при изучении термочувствительных

свойств гидрогелей ГЭА-ГЭМАи ГЭА-ГЭМА-Геллан кривые нагрева и охлаждения не совпадают, и на графике отчетливо видна петля гистерезиса. При этом полученные гидрогели после охлаждения восстанавливаются до исходных размеров.

Следует отметить, что термочувствительностью обладают не все образцы в тройной системе (рисунок 4). В то время, как видно из данных, представленных на рисунке 5б, что гидрогели ГЭА-ГЭМА-Геллан обладают термочувствительностью только при малом содержании геллана 0,5 об.%, с большим содержанием геллана гидрогели не обладают термочувствительностью. Так, исследуемые гидрогели сжимаются в узком диапазоне 32-45°C и набухают в интервале от 57 до 32°C.

Для количественной оценки петель гистерезиса был произведен их расчет площади. Полученные графики были обработаны на программе MicrosoftOfficeExcel. При сравнении гидрогелей ГЭА-ГЭМАи ГЭА-ГЭМА-Геллан установлено, что площадь петли двухкомпонентной системы составляет $S_1 = 25,8$, а трехкомпонентной системы – $S_2=34,5$. Отношение площадей составляет $S_2:S_1 = 1,3$.

Заключение. В работе были получены трехкомпонентные гидрогелевые системы на основе геллана, 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), изучены их набухающие и термочувствительные свойства. Показано, что получение гидрогеля основано на образовании полувзаимопроникающей сетки. Установлено, добавление геллана к акрилатным мономерам приводит к увеличению набухающих свойств гидрогелей ГЭА-ГЭМА-Геллан, а также приводит к смещению температуры коллапса в более широкий диапазон от 38 до 59°C.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Galaev I.Y., Mattiasson B. 'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine // Trends Biotechnol. – 1999. – Vol. 17. – P. 335-340.
- [2] Ding Y., Chen G., Hoffman A.S. Properties of polyNIPAAm-trypsin conjugates // J. Biomed. Mater. Res. – 1998. – Vol. 39. – P. 498-505.
- [3] Stayton P.S., Shimoboji T., Long C., et al. Control of protein-ligand recognition using a stimuli-responsive polymer // Nature. – 1995. – Vol. 378. – P. 472-474.
- [4] Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery // Adv. Drug Deliver Rev. – 2001. – Vol. 53. – P. 321-339.
- [5] da Silva R.M.P., Pedro A.J., Oliveira J.T., et al. Poly(N-isopropylacrylamide) surface grafted chitosan membranes as new substrate for cell sheet manipulation // Proceedings on 19th European Conference on Biomaterials. – Sorrento, Italy, 2005.
- [6] Lupitskiy R., Roiter Y., Minko S., Tsitsilianis C. From smart polymer molecules to responsive nanostructured surfaces // Langmuir. – 2005. – Vol. 21. – P. 8591-8593.
- [7] Uhlmann P., Houbenov N., Stamm M., Minko S. Surface functionalization by smart binary polymerbrushes to tune physico-chemical characteristics at biointerfaces // E-Polymers. – 2005. – Vol. 75. – P. 1-10.
- [8] Yamato M., Konno C., Utsumi M., Kikuchi A., Okano T. Thermally responsive polymer-grafted surfaces facilitate patterned cell seeding and co-culture // Biomaterials. – 2002. – Vol. 23. – P. 561-567.

- [9] Geismann C., Ulbricht M. Photoreactive functionalization of poly(ethylene terephthalate) tracketched pore surfaces with "smart" polymer systems // *Macromol. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 206. – P. 268-281.
- [10] Hester J.F., Olugebefola S.C., Mayes A.M. Preparation of pH-responsive polymer membranes by self-organization. // *J Membrane Sci.* – 2002. – Vol. 208. – P. 375-388.
- [11] Li S.K., D'Emanuele A. On-off transport through a thermoresponsive hydrogel composite membrane // *J. Control Release.* – 2001. – Vol. 75. – P. 55-67.
- [12] Schild H.G. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application // *Prog. Polym. Sci.* – 1992. – Vol. 17. – P. 163-249.
- [13] Bae Y.H., Okano T., Kim S.W. A New Thermo-Sensitive Hydrogel: Poly(N-isopropyl acrylamide) Interpenetrating Polymer Networks I. Synthesis and Characterization // *Pharm. Res.* – 1990. – Vol. 8.– P. 624-628.
- [14] Kaneko Y., Sakai K., Kikuchi A., Sakurai Y. and Okano T. Fast swelling/deswelling kinetics of comb-type grafted poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel // *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* – 1996. – N 109. – P. 41.
- [15] Yoshida R., Uchida K., Kaneko Y., Sakai K., Kikuchi A., Sakurai Y., Okano T. Comb-type grafted hydrogels with rapid de-swelling response to temperature changes // *Nature.* – 1995. – Vol. 374. – P. 240-242.
- [16] Nakamura K., Maitani Y., Lowman A.M., Takayama K., Peppas N.A., Nagai T. Uptake and release of budesonide from mucoadhesive, pH-sensitive copolymers and their application to nasal delivery // *J. Controlled Release.* – 1999. – Vol. 61. – P. 329-335.
- [17] Yoshida R., Uchida K., Kaneko Y., Sakai K., Kikuchi A., Sakurai Y., Okano T. Comb-type grafted hydrogels with rapid de-swelling response to temperature changes // *Nature.* – 1995. – Vol. 374. – P. 240-242.
- [18] Kikuchi A., Okano T. Pulsatile drug release control using hydrogels // *Adv. Drug Delivery Rev.* – 2002. – Vol. 54.– P. 53-77.
- [19] Kaneko Y., Yoshida R., Sakai K., Sakurai Y., Okano T. Temperature-responsive shrinking kinetics of poly (N-isopropylacrylamide) copolymer gels with hydrophilic and hydrophobic comonomers // *J. Membr. Sci.* – 1995. – Vol. 101. – P. 13-22.
- [20] Ramkissoon-Ganorkar C., Liu F., Baudys M., Kim S.W. Modulating insulin-release profile from pH/thermosensitive polymeric beads through polymer molecular weight // *J. Controlled Release.* – 1999. – Vol. 59. – P. 287-298.
- [21] Shiino D., Murata Y., Kubo A., Kim Y.J., Kataoka K., Koyama Y., Kikuchi A., Yokoyama M., Sakurai Y., Okano T. Amine containing phenylboronic acid gel for glucose-responsive insulin release under physiological pH // *J. Controlled Release.* – 1995. – Vol. 37. – P. 269-276.
- [22] Bae Y.H., Okano T., Kim S.W. A new approach for thermosensitive hydrogels: Interpenetrating polymer networks of N-acryloylpyrrolidine and poly(oxyethylene) // *J. Controlled Release.* – 1989. – Vol. 9. – P. 271-279.
- [23] Sarsengaliev R.R., Mun G.A., Tazetdinov D.I., Pak. K. Synthesis and physicochemical properties of new temperature-sensitive polymers based on hydroxyethyl acrylate and hydroxyethyl methacrylate // *Vestnik KazNU. Ser. chemical.* – 2003. – N 2(30). – P. 129-133.

REFERENCES

- [1] Galaev I.Y., Mattiasson B. 'Smart' polymers and what they could do in biotechnology and medicine // *Trends Biotechnol.* 1999. Vol. 17. P. 335-340.
- [2] Ding Y., Chen G., Hoffman A.S. Properties of polyNIPAAm-trypsin conjugates // *J. Biomed. Mater. Res.* 1998. Vol. 39. P. 498-505.
- [3] Stayton P.S., Shimoboji T., Long C., et al. Control of protein-ligand recognition using a stimuli-responsive polymer // *Nature.* 1995. Vol. 378. P. 472-474.
- [4] Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery // *Adv. Drug Deliver Rev.* 2001. Vol. 53. P. 321-339.

[5] da Silva R.M.P., Pedro A.J., Oliveira J.T., et al. Poly(N-isopropylacrylamide) surface grafted chitosan membranes as new substrate for cell sheet manipulation // Proceedings on 19th European Conference on Biomaterials. Sorrento, Italy, 2005.

[6] Lupitskiy R., Roiter Y., Minko S., Tsitsilianis C. From smart polymer molecules to responsive nanostructured surfaces // *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 8591-8593.

[7] Uhlmann P., Houbenov N., Stamm M., Minko S. Surface functionalization by smart binary polymerbrushes to tune physico-chemical characteristics at biointerfaces // *E-Polymers*. 2005. Vol. 75. P. 1-10.

[8] Yamato M., Konno C., Utsumi M., Kikuchi A., Okano T. Thermally responsive polymer-grafted surfaces facilitate patterned cell seeding and co-culture // *Biomaterials*. 2002. Vol. 23. P. 561-567.

[9] Geismann C., Ulbricht M. Photoreactive functionalization of poly(ethylene terephthalate) tracketched pore surfaces with "smart" polymer systems // *Macromol. Chem. Phys.* 2005. Vol. 206. P. 268-281.

[10] Hester J.F., Olugebefola S.C., Mayes A.M. Preparation of pH-responsive polymer membranes by self-organization. // *J Membrane Sci.* 2002. Vol. 208. P. 375-388.

[11] Li S.K., D'Emanuele A. On-off transport through a thermoresponsive hydrogel composite membrane // *J. Control Release*. 2001. Vol. 75. P. 55-67.

[12] Schild H.G. Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application // *Prog. Polym. Sci.* 1992. Vol. 17. P. 163-249.

[13] Bae Y.H., Okano T., Kim S.W. A New Thermo-Sensitive Hydrogel: Poly(N-isopropyl acrylamide) Interpenetrating Polymer Networks I. Synthesis and Characterization // *Pharm. Res.* 1990. Vol. 8. P. 624-628.

[14] Kaneko Y., Sakai K., Kikuchi A., Sakurai Y. and Okano T. Fast swelling/deswelling kinetics of comb-type grafted poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel // *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 1996. N 109. P. 41.

[15] Yoshida R., Uchida K., Kaneko Y., Sakai K., Kikuchi A., Sakurai Y., Okano T. Comb-type grafted hydrogels with rapid de-swelling response to temperature changes // *Nature*. 1995. Vol. 374. P. 240-242.

[16] Nakamura K., Maitani Y., Lowman A.M., Takayama K., Peppas N.A., Nagai T. Uptake and release of budesonide from mucoadhesive, pH-sensitive copolymers and their application to nasal delivery // *J. Controlled Release*. 1999. Vol. 61. P. 329-335.

[17] Yoshida R., Uchida K., Kaneko Y., Sakai K., Kikuchi A., Sakurai Y., Okano T. Comb-type grafted hydrogels with rapid de-swelling response to temperature changes // *Nature*. 1995. Vol. 374. P. 240-242.

[18] Kikuchi A., Okano T. Pulsatile drug release control using hydrogels // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2002. Vol. 54. P. 53-77.

[19] Kaneko Y., Yoshida R., Sakai K., Sakurai Y., Okano T. Temperature-responsive shrinking kinetics of poly (N-isopropylacrylamide) copolymer gels with hydrophilic and hydrophobic comonomers // *J. Membr. Sci.* 1995. Vol. 101. P. 13-22.

[20] Ramkissoon-Ganorkar C., Liu F., Baudys M., Kim S.W. Modulating insulin-release profile from pH/thermosensitive polymeric beads through polymer molecular weight // *J. Controlled Release*. 1999. Vol. 59. P. 287-298.

[21] Shiino D., Murata Y., Kubo A., Kim Y.J., Kataoka K., Koyama Y., Kikuchi A., Yokoyama M., Sakurai Y., Okano T. Amine containing phenylboronic acid gel for glucose-responsive insulin release under physiological pH // *J. Controlled Release*. 1995. Vol. 37. P. 269-276.

[22] Bae Y.H., Okano T., Kim S.W. A new approach for thermosensitive hydrogels: Interpenetrating polymer networks of N-acryloylpyrrolidine and poly(oxyethylene) // *J. Controlled Release*. 1989. Vol. 9. P. 271-279.

[23] Sarsengaliev R.R., Mun G.A., Tazetdinov D.I., Pak. K. Synthesis and physicochemical properties of new temperature-sensitive polymers based on hydroxyethyl acrylate and hydroxyethyl methacrylate // *Vestnik KazNU. Ser. chemical*. 2003. N 2(30). P. 129-133.

Резюме

Д. Шамет, Л. Э. Ағыбаева, Р. А. Маңғазбаева, Г. А. Мун

ГЕЛЛАН МЕН АКРИЛАТТАР НЕГІЗІНДЕ
ҮШКОМПОНЕНТТІ ГИДРОГЕЛДЕРДІ АЛУ

Мақалада геллан, 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) және 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЕМА) негізіндегі үш компонентті гидрогелді жүйелерді алу, олардың шипалы және жылу сезімтал қасиеттерін зерттеуге арналған. Синтез бисакриламид кросс-байланыстырушы агентінің қатысуымен материалды бастамаға негізделген. Гидрогель өндірісі жартылай интерпертрлік желіні қалыптастыруға негізделген. Гелланның акрилат мономерлеріне қосылуы ГЭА-ГЕМА-Геллан гидрогельдерінің шипалы қасиеттерінің ұлғаюына әкеліп соқтырады, сондай-ақ ыдырау температурасының 38-тен 59°C-ға дейін кеңеюіне әкеледі деп анықталды.

Түйін сөздер: геллан, 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат, гидрогель, термосезімтал қасиеттері.

Summary

D. Shamet, L. E. Agibayeva, R. A. Mangazbayeva, G. A. Mun

PREPARATION OF THREE-COMPONENT HYDROGELS BASED
ON GELLAN AND ACRYLATES

This article is devoted to obtaining three-component hydrogel systems based on gellan, 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), the study of their swelling and heat-sensitive properties. Synthesis is based on material initiation in the presence of a bisacrylamide cross-linking agent. It is shown that the production of a hydrogel is based on the formation of a semi-interpenetrating network. It was established that the addition of gellan to acrylate monomers leads to an increase in the swelling properties of the hydrogels HEA-HEMA-Gellan, and also leads to a shift of the collapse temperature to a wider range from 38 to 59°C.

Key words: gellan, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, hydrogel, thermo-sensitive properties.

UDC 677.027

M. M. IZBERGENOVA, A. Zh. KUTZHANOVA, K. Zh. DYUSSENBIYEVA

Almaty technological university, Almaty, Kazakhstan

STUDY OF THE INFLUENCE OF SOL-GEL COMPOSITIONS ON THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF TEXTILE MATERIALS

Abstract. In this article the possibility of combination of technology of dyeing and final finishing of cotton textile material with application method sol-gel is considered.

The new method sol - technology gel in finishing of cotton textile material is offered. The developed combined technology of dyeing and antimicrobial finishing of cotton textile material with application sol – method gel, allows to receive strong adhesive fixing of particles of the antimicrobial agent and dye on fibrous substrate.

The properties of the cellulose textile material processed by offering sol - technology gel by application of physicochemical, physical and chemical and biological methods of a research were investigated. Processed on the offered combined technology textile material keeps operational and hygienic indicators, esthetic, resistance of coloring to friction, also improvements of functional and protective properties of textile material.

Optimum parameters are revealed, influences of temperature of processing, concentration of acetate of zinc and liquid glass are investigated. The main advantage new sol-method gel: reduction of time of processing and technological process, exception of use of expensive medicines and exception of harmful components.

Key words: sol-gel method, coloring, combined method, final finishing, antimicrobial, sodium silicate.

Introduction. Today it is paid to the technologies providing superficial modification by polymers much attention. Drawing on the surface of fabric of the polymeric medicine allowing to improve as coloristic characteristics of textile materials, and to give different types of final finishing. Receiving gel of dioxide of silicon and with inclusion in it of functional filler as which can act both dyes, and particles of oxides of metals for giving of water repellency, fire resistance, biocidal and other special properties [1].

In this regard, studying of coloristic, antimicrobial and physicochemical properties of the fabrics modified by polymers for the purpose of development of new technologies, including, and the combined ways of a kolorirovaniye and final finishing, are a relevant task [2].

Using the appropriate synthesis conditions and careful selection of the dye and antimicrobial reagent, a large number of molecules can be incorporated inside the silicon dioxide matrix, so that the molecule particles are "protected" from exposure to oxygen and sunlight, which helps to avoid photodestruction, as well as its gradual removal from the fiber surface [3].

Modification is applied to providing a necessary complex of properties of textile materials for various products. Now there are various methods of modification of textile materials: physicochemical, physical and chemical, chemical, biochemical. Modification of properties of materials is carried out generally at two stages: in the course of production and in the course of the subsequent finishing.

Physico-chemical modification allows you to adjust the hydrophilicity of natural materials, but the increase in strength, heat resistance, wettability reduction is always accompanied by a decrease in hydrophilicity [4]. Depending on the reagents used, abrasion resistance may be increased. Regulation of the properties of textile materials and expansion of their performance properties is possible by modifying their polymerization-capable monomers, followed by polymerization of the latter. Natural materials increases the strength, abrasion resistance, oilphobicity, resistance to washing [1].

Chemical technologies are widely used practically at all stages of production of textile materials. Polymeric compositions allow to provide or improve properties of materials in considerable limits. They are important in the course of finishing of textile materials: purifications of textile materials of pollution, kolorirovaniye and final finishing [3].

The choice of a method of modification of textile materials is influenced, mainly, by the following factors: fiber nature; physical properties of fibers, ability to bulk up, resist attrition both in damp, and in a dry state under various temperature conditions; susceptibility of fibers to chemical influences.

EXPERIMENTAL PART

Materials. As an object of a research the cotton bleached fabric of the article 1030 is chosen as 100%. For dressing of samples the following reactants were used: zinc acetate - acetic salt of zinc with a density 1.735g/cm³, sodium silicate – sodium salt of metasilicon acid, citric acid of 100% in the form of powder, direct dyes, the distilled water.

Preparation of samples. Processing of fabric took place as follows:

1. Preparation of solution of acetic zinc (5g/l) and citric acid (5g/l) in the distilled water;
 2. Addition of direct dye (3g/l) in solution;
 3. Addition in sodium silicate solution (liquid glass) (40, 60, 80 g/l);
 4. Impregnation of fabric in solution within 1-2 minutes at the room temperature;
 5. An extraction and drying of samples before full drying;
 6. Heat treatment temperature sol 100-150 °C;
- Preparation time of sol of 20 minutes, temperature 40 °C.

Research methods. Assessment of the color stability of textile materials to dry and wet friction is carried out in accordance with GOST 9733.27-83 on PT - 4 devices; physical and mechanical-using AUTOGRAPH AG-I, AR-360SM ("Nisshinbo", Japan), to determine the strength characteristics and breathability of the treated cotton fabric is carried out in accordance with GOST 3813-72 "Textile Materials. Fabrics and piece products. Methods of determination of tensile properties"; GOST 12088-77 «Textile Materials and articles thereof. Method for determination of air permeability»; determination of tissue stiffness is carried out according to GOST 10550-93 "Textile Materials. Canvases. Methods of determination of stiffness in bending "on the device MT-367; Assessment of color and

coloristic indicators of images of cotton fabrics, using a spectrophotometer "Minolta", a specialized technique. The study to determine the antimicrobial activity of textile materials was conducted in accordance with the standard "methods of laboratory tests for resistance to microbiological destruction GOST 9.060–75"[1].

RESULTS AND DISCUSSION

In comparison with other methods the developed sol-gel the method possesses a number of premushchestvo and possesses the simplified technological scheme of synthesis. Indicators of stability of coloring of textile materials for dry and wet friction, to explosive loadings it is shown in table 1.

Table 1 – Indicators of stability of coloring of textile materials for dry and wet friction, to explosive loadings

| № | Concentration Silicate of sodium, ml/L | Temperature of heat treatment, °C | Heat treatment time, sec. | Stability of coloring to a frictions, (point) | | Breaking load F, (N) | |
|---|--|-----------------------------------|---------------------------|---|-------|----------------------|------|
| | | | | dry | wet | warp | weft |
| 1 | 40 | 100 | 120 | 5/4/4 | 3/4/3 | 276 | 237 |
| 2 | 60 | 100 | 120 | 5/4/5 | 4/4/4 | 240 | 233 |
| 3 | 80 | 100 | 120 | 5/5/4 | 4/4/4 | 238 | 211 |
| 4 | 40 | 150 | 120 | 4/3/4 | 4/4/3 | 257 | 226 |
| 5 | 60 | 150 | 120 | 5/5/4 | 4/4/4 | 275 | 244 |
| 6 | 80 | 150 | 120 | 5/5/5 | 4/4/4 | 281 | 247 |
| 7 | 0* | 150 | 120 | 4/3/3 | 2/3/2 | 264 | 200 |

*0 – the material is dyed according to the traditional method, the breaking load of the original fabric is 264 N.

According to the received results of resistance of coloring to friction, it is possible to draw a conclusion that application method sol-gel when coloring cotton textile materials, does not reduce resistance of coloring to friction, in comparison with a traditional way of coloring.

Follows from the analysis of the received results that processing by composite structure positively affects mechanical properties of the finished fabric, explosive loading depending on the applied finish coat increases up to 281 N in comparison with initial tissue 264 N. This indicates that the modification of cellulose materials using the Sol-gel method does not worsen, and in some cases improves the strength characteristics of the processed textile materials.

Table 2 – Indicators of air permeability and rigidity of textile materials

| № | Concentration Silicate of sodium, ml/l | Temperature of heat treatment, °C | Heat treatment time, sec. | Air permeability, (cm ³ /cm ² ·c) | Rigidity of G, cH | Elasticity Y, % |
|---|--|-----------------------------------|---------------------------|---|-------------------|-----------------|
| 1 | Rawmaterial | | | 109 | 0,9 | 241 |
| 2 | 40 | 100 | 120 | 94 | 1,3 | 67 |
| 3 | 60 | 100 | 120 | 95 | 1,5 | 23 |
| 4 | 80 | 100 | 120 | 104 | 2,4 | 35 |
| 5 | 40 | 150 | 120 | 99 | 1,7 | 40 |
| 6 | 60 | 150 | 120 | 102 | 1,2 | 54 |
| 7 | 80 | 150 | 120 | 105 | 2,4 | 35 |

According to the results obtained, it is shown that the treatment of cellulose materials by the Sol-gel method developed on the basis of liquid glass does not lead to a violation of air and steam exchange, does not prevent the transport of moisture vapor from the surface of the human skin to the outer surface of the materials, which ensures the maintenance of normal functions of thermoregulation of the human body. The stiffness coefficient depending on the applied sodium silicate concentration increases in comparison with the original tissue. This is due to both the formation of the most durable and dense silica coating on the fiber.

Comparative analysis showed that depending on concentration of silicate of sodium the received color slightly changes. At identical concentration of dye in solution, the general color distinction decreases. Variation of concentration of silicate of sodium of 40-80 g/l, leads to reduction of lightness of the painted samples. The coefficient of resistance to microbiological destruction at the processed textile materials in all cases made higher than 80%.

Conclusion.

1. Researches showed on resistance of coloring to dry friction 4 points, to wet 3 points.

2. By results of researches of physicomachanical indicators it is established that sol-gel a method positively affects mechanical properties of the finished fabric, durability increases in comparison with initial fabric.

3. The rigidity coefficient depending on the applied concentration of silicate of sodium increases up to 2.4 cH in comparison with initial fabric 0.9 cH.

4. Researches showed that depending on concentration of silicate of sodium the received color slightly changes.

5. The coefficient of resistance to microbiological destruction at the processed textile materials in all cases made higher than 80%.

REFERENCES

[1] Izbergenova M.M., Dyussenbiyeva K.Zh. Simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of textile. Global Science and Innovations IV. 2018. P. 158-160.

[2] Shilova O.A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives // J Sol-Gel Sci Technol. 2013. 68. P. 387-410.

[3] Sampaio S., Martins C., Gomes J.R. Colored Nanoparticles for Ecological Dyeing of Cellulosic Fibres // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 332-334. P. 1136-1139.

[4] Pooyan S.S. Sol-gel process and its application in Nanotechnology // Journal of Polymer Engineering and Technology. 2005. 13. P. 38-41.

Резюме

М. М. Избергенова, А. Ж. Кутжанова, К. Ж. Дюсенбиева

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье рассматривается возможность совмещения технологии крашения и заключительной отделки хлопчатобумажного текстильного материала с применением золь-гель метода.

Предложен новый метод золь-гель технологии в отделке хлопчатобумажного текстильного материала. Разработанная совмещенная технология крашения и антимикробной отделки хлопчатобумажного текстильного материала с применением золь-гель метода, позволяет получить прочное адгезионное закрепление частиц антимикробного агента и красителя на волокнистом субстрате.

В работе были исследованы свойства целлюлозного текстильного материала, обработанного по предложенной золь-гель технологии с применением физико-механических, физико-химических и биологических методов исследования. Обработанный по предложенной совмещенной технологии текстильный материал сохраняет эксплуатационно-гигиенические показатели, эстетические, устойчивость окраски к трению, также улучшения функциональных и защитных свойств текстильного материала.

Выявлены оптимальные параметры, исследованы влияния температуры обработки, концентрация ацетата цинка и жидкого стекла. Главное достоинство нового золь-гель метода: уменьшение времени обработки и технологического процесса, исключение применения дорогостоящих препаратов и исключение вредных компонентов.

Ключевые слова: золь-гель метод, колорирование, совмещенный метод, заключительная отделка, антимикробность, силикат натрия.

Резюме

М. М. Избергенова, А. Ж. Кутжанова, К. Ж. Дюсенбиева

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЯСЫНЫҢ ТОҚЫМА МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Мақалада золь-гель әдісі қолдана отырып бояу технологиясы мен мақта-мата тоқыма материалын қорытынды өңдеу мүмкіндігі қарастырылады.

Мақта - мата тоқыма материалын өңдеуде золь-гель технологиясының жаңа әдісі ұсынылды. Золь-гель әдісі қолдана отырып, мақта-мата тоқыма материалын бояудың және микробқа қарсы өңдеудің біріктірілген технологиясы антимикробты агент және бояғыш бөлшектерінің талшықты субстратта берік адгезиялық бекітілуін алуға мүмкіндік береді.

Жұмыста физико-механикалық, физико-химиялық және биологиялық зерттеу әдістерін қолдана отырып, ұсынылған золь-гель технология бойынша өңделген целлюлоза тоқыма материалының қасиеттері зерттелді. Ұсынылған біріктірілген технология бойынша өңделген тоқыма материал пайдалану-гигиеналық көрсеткіштерін, эстетикалық, бояудың үйкеліске тұрақтылығын, сондай-ақ тоқыма материалының функционалдық және қорғау қасиеттерін жақсартодир.

Оңтайлы параметрлер анықталды, өңдеу температурасының әсері, мырыш ацетаты мен сұйық шынының концентрациясы зерттелді. Жаңа золь-гель әдістің басты артықшылығы: өңдеу уақытын және технологиясын оңтайландыру қымбат дәрі-дәрмектерді қолданбау және зиянды компоненттерден арылу.

Түйінді сөздер: золь-гель әдісі, бояу, бірлескен әдіс, қорытынды өңдеу, антимикробтық, натрий силикаты.

*P. B. VOROBYEV, T. P. MIKHAILOVSKAYA, O. K. YUGAY,
A. P. SEREBRYANSKAYA, R. KURMAKYZY, A. M. IMANGAZY*

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

ABOUT PROMOTION THE VANADIUM-TITANIUM OXIDE CATALYST OF OXIDATION β - AND γ -PICOLINES

Abstract. The promoting effect of tin (IV), chromium (III) and zirconium (IV) oxides additives to the binary V-Ti-oxide system in the reaction of partial oxidation of β - and γ -picolines were investigated. A correlation between the catalytic activity of the studied oxide systems and the affinity values of vanadyl oxygen proton of their surface which was involved in the deprotonation of oxidized methyl substituents was established. A hypothesis about the possibility of a synergistic effect with the simultaneous addition to vanadium pentoxide of titanium (IV) oxide and one of the promoter oxides was expressed.

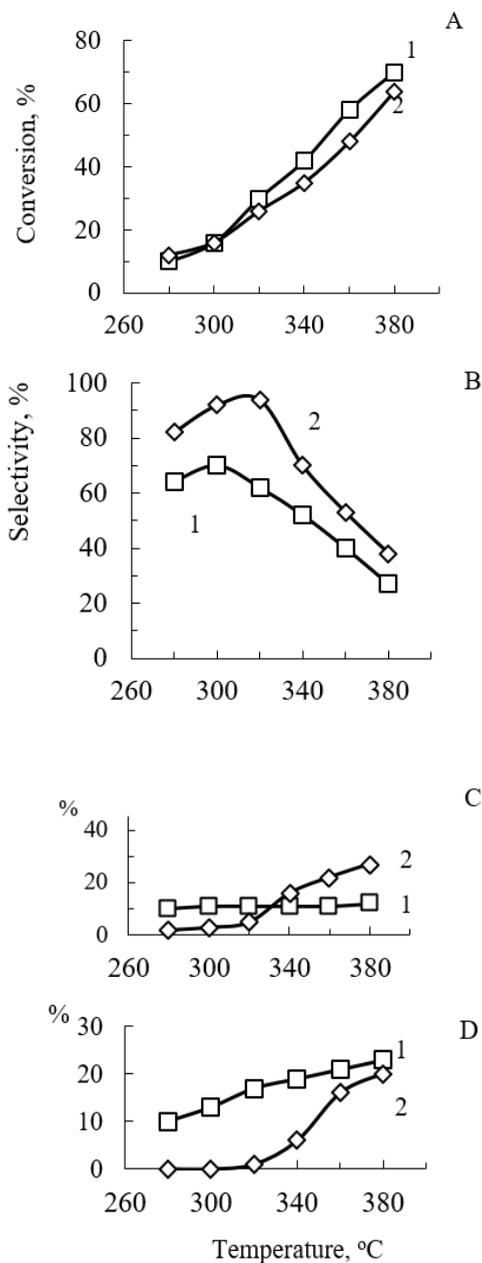
Keywords: oxidation, β -picoline, γ -picoline, nicotinic acid, isonicotinic acid, catalysts, promotion

RESULTS AND DISCUSSION

It was previously established that the modification of vanadium pentoxide with the addition of titanium dioxide leads not only to an increase in the mechanical strength and thermal stability of the catalyst, but also to increase its activity in the partial oxidation of β - and γ -picolines. The goal of this work was to study the promoting effect of tin (IV), chromium (III) and zirconium (IV) oxides additives to the binary V-Ti oxide system with the preparation of three-component catalysts.

The obtained results of the β -picoline oxidation over vanadium – titanium oxide and vanadium – titanium – tin oxide contacts were compared (figure 1). It was established that the modification of the vanadium-titanium catalyst by SnO_2 additives had little effect on the contact activity. The conversion of the initial pyridine base over both catalyst ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$) were approximately the same. However, the introduction of tin dioxide into vanadium – titanium catalyst caused a significant increase in the selectivity of nicotinic acid formation. Thus, the selectivity of the nicotinic acid formation over $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 15\text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ catalyst at 280°C already was 82%, whereas over vanadium-titanium catalyst under these conditions it did not exceed 64%. At 340°C, the selectivity for acid over the vanadium-titanium catalyst modified by SnO_2 reached 94%, whereas over the vanadium-titanium catalyst - only 62%.

The promoting effect of SnO_2 additives to vanadium-titanium catalyst is probably due to the fact that tin dioxide can change the chemical composition of the catalyst [1]. Introduced SnO_2 , due to its oxidizing ability, can act as an oxidizing agent to the lower vanadium oxides and prevent the catalyst from being reduced by an oxidizing organic compound, thereby stabilizing its composition.



The feed rate of β -picoline is 30.8 g per 1 liter of catalyst in hour.
 The molar ratio β -picoline:O₂:H₂O = 1:20:175. Designation of curves (%):
 A - β -picoline conversion; yield: B - nicotinic acid, C - pyridine, D - CO₂.
 Catalysts: 1 - V₂O₅·16TiO₂, 2 - V₂O₅·15TiO₂·SnO₂.

Figure 1 – The effect of temperature on the β -picoline oxidation in the presence of vanadium-oxide catalysts modified by TiO₂ and SnO₂

Due to SnO_2 , the V_2O_5 content in a three-component vanadium-titanium-tin catalyst must be higher than in a two-component vanadium-titanium catalyst. This was confirmed by data on the tin dioxide effects to the composition of the vanadium-titanium catalyst which we obtained earlier using the electron paramagnetic resonance (EPR) method [2].

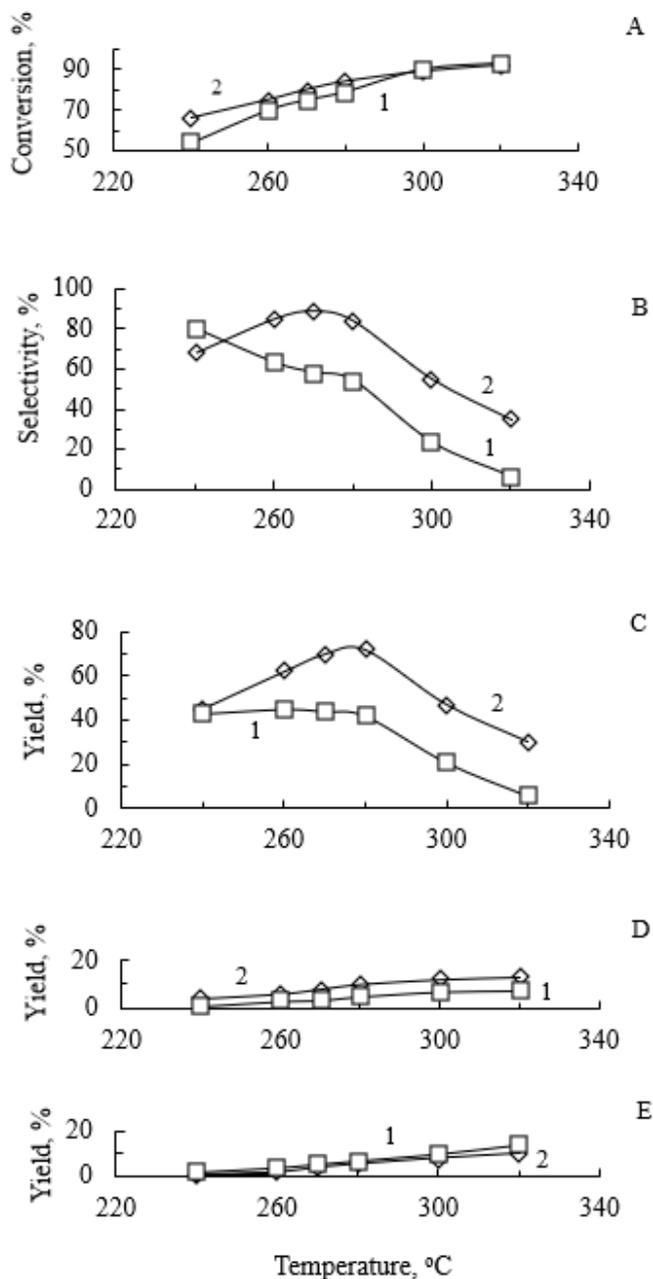
Under comparable conditions, when 37.8 g of β -picoline feeding per 1 liter of catalyst in hour and the molar ratio of β -picoline: O_2 : H_2O = 1:7:85 with the temperature range from 240 to 320°C, partial oxidation of β -picoline was carried out on V-Ti-O- and V-Ti-Cr-O-catalysts. Figure 2 shows the effect of temperature on β -picoline oxidation. It was established that the Cr_2O_3 additives increase the selectivity of the three-component V-Ti-Cr-oxide catalyst for nicotinic acid. The selectivity of nicotinic acid formation increases from 63% to 87% (with the yield increasing from 44 to 66%) at 270°C. The conversion of β -picoline on a modified sample of catalyst at 260-280°C was 5% higher than on the V-Ti-O catalyst sample. When the temperature rises to 300-320°C, the conversion of β -picoline on both catalysts was leveled to 90-93%. On the modified catalyst, oxidative demethylation of the initial substance to form pyridine to a higher extent proceeds, and on the $\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{TiO}_2$ catalyst – deep oxidation. Thus, it was shown that modifying the V-Ti-O catalyst with chromium (III) oxide leads to a significant increase in the selectivity of the catalyst's action in relation to nicotinic acid.

The tests of zirconium-modified vanadium-titanium oxide catalyst in the reaction of the β -picoline vapor-phase oxidation showed that the introduction of ZrO_2 into the vanadium-titanium oxide catalyst promotes its activity (figure 3). The three-component V-Ti-Zr-oxide contact exceeds the binary V-Ti-oxide catalyst in its catalytic activity in the β -picoline oxidation which is appeared in an increase in the conversion of the initial compound, the yield of nicotinic acid and a decrease in the optimum temperature of its formation.

For a theoretical interpretation of the experimentally obtained information on the promoting effect of oxide modifiers, we carried out quantum chemical calculations using the cluster approximation. The active centers of the surface of the used catalysts were modeled by clusters containing fragments of V_2O_5 , TiO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 and ZrO_2 (table). We proceeded from the idea [3] that various forms of active oxygen are present on the surface of vanadium oxide catalysts, including vanadyl oxygen which participate in the separation of the proton of the oxidizing methyl group at the initial stages of the process.

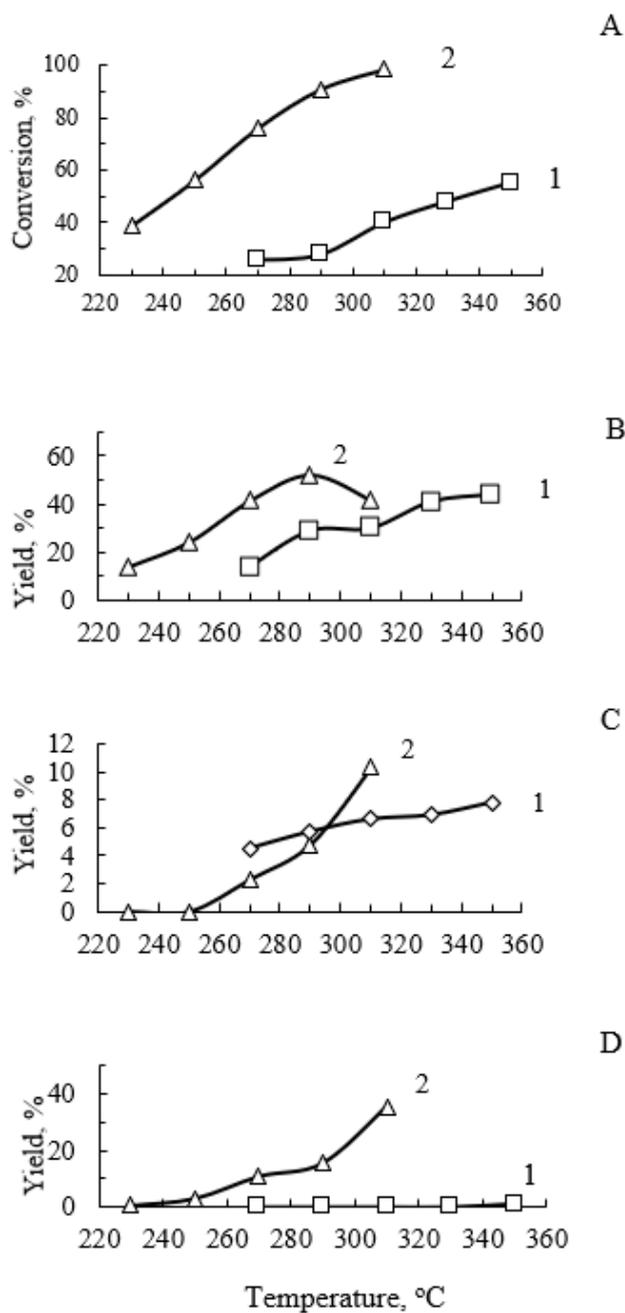
Optimization of the listed clusters geometry in the tables and the calculation of the total energy values of the initial E_{initial} and protonated E_{fin} structures were carried out using the DFT quantum chemical method (Density Functional Theory) [4] with a two-exponential LanL2DZ basic set with an effective core potential. The calculations were performed by the licensed program “Gaussian 09W”, version D.01.

Histogram (figure 4) shows an increase in the nucleophilicity (proton affinity, $\text{PA}_{\text{V}=\text{O}}$) of vanadyl oxygen in the series of studied catalysts in partial oxidation of β -picoline: $\text{V}_2\text{O}_5 < \text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2 < \text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2 < \text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3 < \text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Experiments have shown that in the same sequence the catalytic



The feed rate of β -picoline is 37.8 g per 1 liter of catalyst per hour. The molar ratio of β -picoline: O_2 : H_2O = 1:7:85. Designation: A - β -picoline conversion; B, C - selectivity of formation and yield of nicotinic acid; yield: D - pyridine, E - CO_2 .

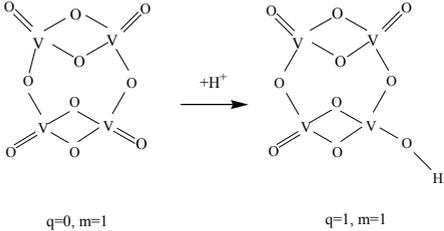
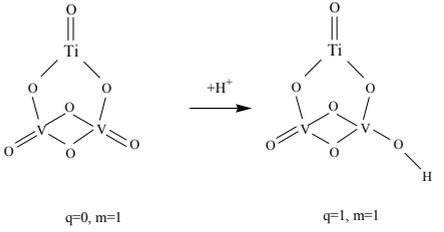
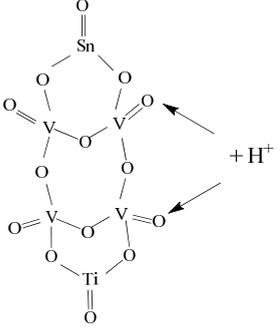
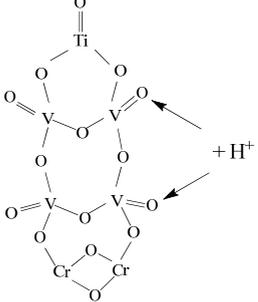
Figure 2 – The effect of temperature on the yield of β -picoline oxidation products over (1) $V_2O_5 \cdot TiO_2$; (2) $V_2O_5 \cdot TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ catalysts

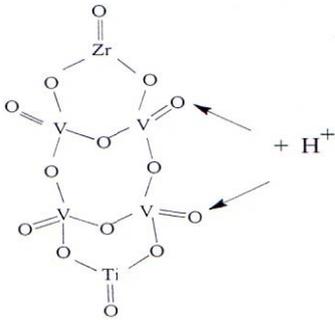


The feed rate of β -picoline 36 g per 1 liter of catalyst per hour.
 The molar ratio β -picoline: O_2 : H_2O = 1:25:115.

Figure 3 – The effect of temperature on (A) the conversion of β -picoline, (B) the yield of nicotinic acid, (C) pyridine and (D) CO_2 under oxidation conditions over (1) V-Ti-O and (2) V-Ti-Zr-O catalysts

The total energies of vanadium-containing clusters and their protonated forms (E_{total}),
the affinity for the proton of oxygen bound to the vanadium ion ($PA_{V=O}$),
calculated by the DFT method (B3LYP / LanL2DZ)

| Reaction | $-E_{\text{total}}$, a.u. | | $PA_{V=O}^1$, kJ mol^{-1} |
|---|----------------------------|------------------------------|--|
| | initial state | final state | |
|  <p style="text-align: center;">$q=0, m=1$ $q=1, m=1$</p> | 1038,1701913 | 1038,458359 | 756,6 |
|  <p style="text-align: center;">$q=0, m=1$ $q=1, m=1$</p> | 727,7636779 | 728,0689935 | 801,6 |
|  <p style="text-align: center;">$q=0, m=1$ $q=1, m=1$</p> | 1400,87024 | 1401,18833 1401,16991 | 835,1 786,8 |
|  <p style="text-align: center;">$q=0, m=1$ $q=1, m=1$</p> | 1645,2941769 | 1645,6212657 1645,6283228 | 858,8 877,3 |

| | | | |
|---|---------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|  | <p>1444,2396955</p> | <p>1444,5640152 1444,5829975</p> | <p>851,5 901,3</p> |
| <p>Note. 1 – PA = $(E_{\text{initial}} - E_{\text{final}}) \cdot 2625,46$.</p> | | | |

$PA_{V=O}$, kJ mol^{-1}

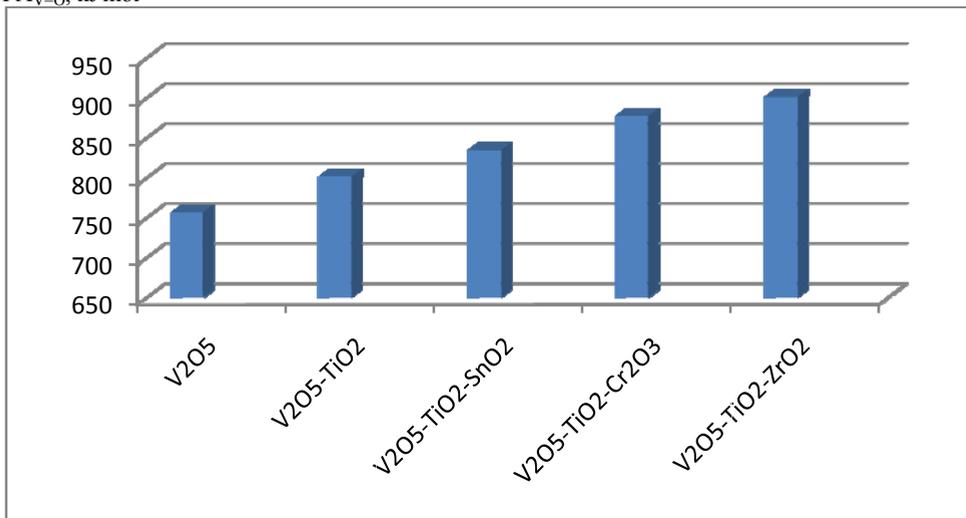
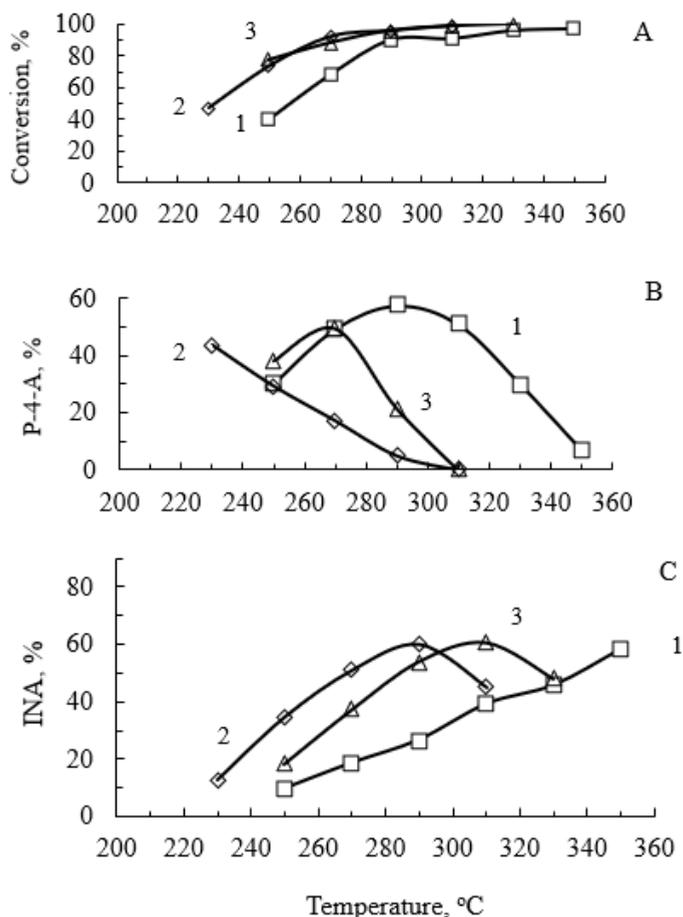


Figure 4 – Proton affinity to vanadyl oxygen ($PA_{V=O}$) of a catalyst from individual vanadium pentoxide, binary and ternary catalysts

activity increases, assessed by the conversion of the initial material and the yield of nicotinic acid.

It is noteworthy that a significant increase in $PA_{V=O}$ and, accordingly, an improvement in the catalytic properties (figure 1-3) in the transition from individual vanadium pentoxide and binary V-Ti oxide contact to ternary oxide systems. The observed pattern may be due to a synergistic effect [5].

Figure 5 shows the test results for V-, V-Ti- and V-Ti-Sn-oxide catalysts under comparable conditions in the vapor-phase oxidation of γ -picoline. It can be noted that in the performed experiments, the V-Ti-O and V-Ti-Sn-O contacts in their catalytic activity in the vapor-phase oxidation of γ -picoline are better than



The feed rate of γ -picoline 36 g per 1 liter of catalyst per hour.
 The molar ratio of γ -picoline: O_2 : H_2O = 1:14:110. The designation of the curves (catalysts):
 1 - V_2O_5 , 2 - $V_2O_5 \cdot 8TiO_2$, 3 - $V_2O_5 \cdot 8TiO_2 \cdot 8SnO_2$.

Figure 5 – The effect of temperature on (A) the conversion of γ -picoline, (B) the yield of pyridine-4-carbaldehyde and (C) isonicotinic acid under oxidation conditions over vanadium oxide catalysts of different composition

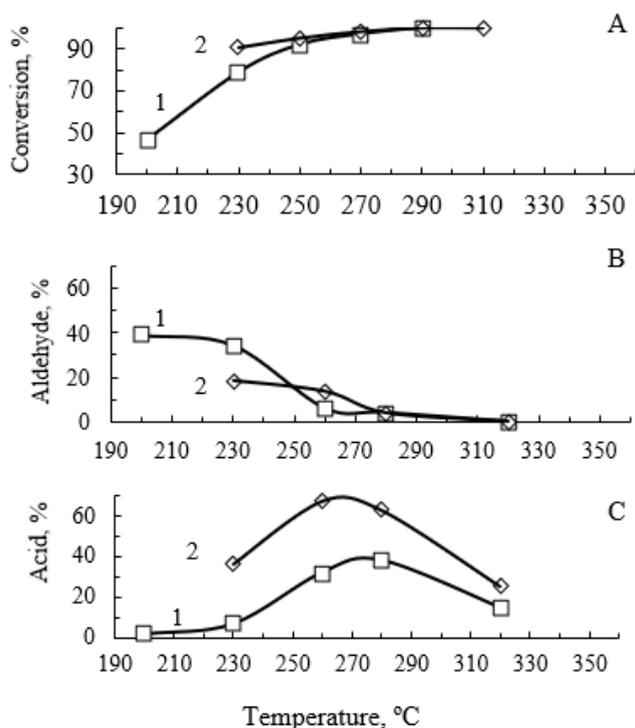
V_2O_5 . It can be seen that pyridine-4-aldehyde is formed least of all on the binary V-Ti-O catalyst, and the addition of tin dioxide to the catalyst increases its amount in the reaction products. The highest yield of isonicotinic acid on all three catalysts was 60%: at 350°C over vanadium pentoxide, at 290°C over V-Ti-O, and at 310°C over V-Ti-Sn-O catalysts.

From the earlier obtained data analysis of the γ -picoline vapor-phase oxidation over binary $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ and $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$ catalysts, it follows that in this reaction, the binary vanadium – titanium oxide contact showed a higher catalytic activity than the vanadium-chromium oxide. These data are consistent with the

results of quantum-chemical calculations in the cluster approximation, which showed that the vanadium-titanium cluster is characterized by a higher affinity for the proton (nucleophilicity) of vanadyl oxygen responsible for the deprotonation of the oxidizing methyl group of the substrate. It can be considered by the higher degree of γ -picoline conversion and the shift of the maxima of the pyridine-4-carbaldehyde and isonicotinic acid yield to lower temperatures, compared with the binary vanadium-chromium oxide contact.

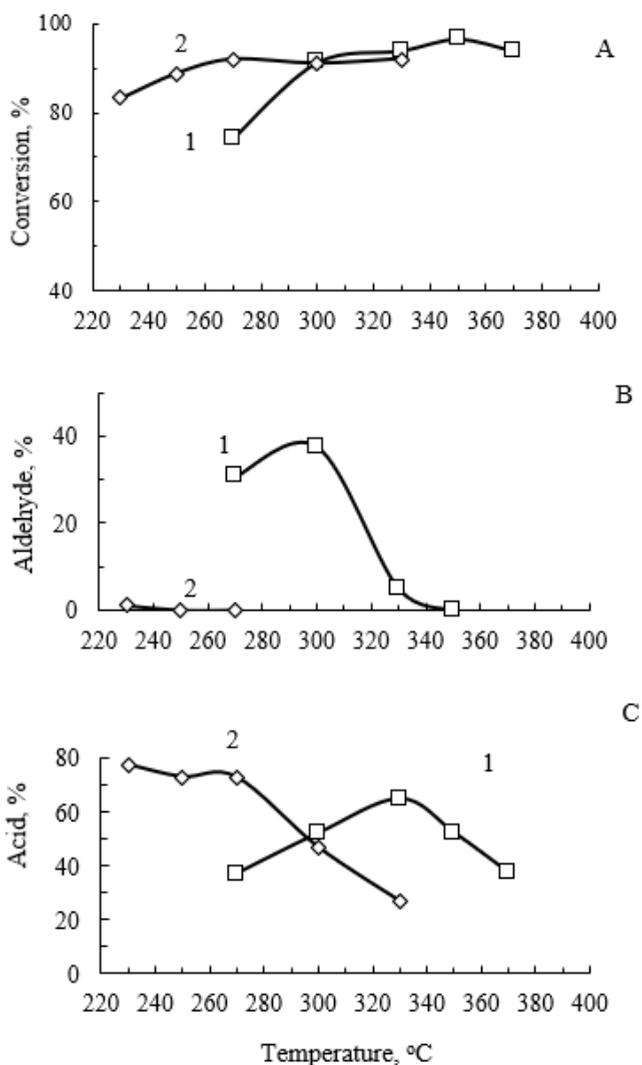
Comparison of the results of the γ -picoline partial oxidation over the $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ binary catalyst and the $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ ternary catalyst showed that with simultaneous modifying of vanadium pentoxide with titanium (IV) and chromium (III) oxides, a synergistic effect was observed [5], in a significant increase in the yield of isonicotinic acid and a decrease in the optimum temperature of its formation in the case of a three-component catalyst (figure 6).

Modification of the $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ binary system by adding zirconium dioxide (figure 7) leads to an increase in γ -picoline conversion, a decrease in the yield of intermediate pyridine-4-carbaldehyde, obviously, as a result of an increase in its



The feed rate of γ -picoline is 28.6 g per 1 liter of catalyst per hour.
 The molar ratio of γ -picoline: O_2 : H_2O =1:18,3:123. Designation of curves, %:
 A - γ -picoline conversion, yield: B - pyridine-4-carbaldehyde, C - isonicotinic acid.

Figure 6 – The effect of temperature on the oxidation of γ -picoline on catalysts $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ (1) and $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ (2)



The feed rate of γ -picoline 36 g per 1 liter of catalyst per hour.
The molar ratio of γ -picoline: O_2 : H_2O =1:13:25,5.

Figure 7 – The effect of temperature on (A) the conversion of γ -picoline, (B) the yield of pyridine-4-carbaldehyde and (C) isonicotinic acid under oxidation conditions over (1) $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ and (2) $V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot 4ZrO_2$ catalysts

conversion rate to isonicotinic acid. As a result of promotion, the yield of acid over the ternary V-Ti-Zr-oxide catalyst increases significantly, and its maximum shifts to lower temperatures. All this indicates the presence of a synergistic effect [5] as a result of the simultaneous addition of titanium dioxide and zirconium dioxide to vanadium pentoxide.

EXPERIMENTAL

The initial methylpyridines after drying and distillation had characteristics that correspond to an individual substance (β -picoline – b.p. $140^{\circ}/692$ mmHg, $d_4^{20} = 0.9568$, $n_D^{20} = 1.5050$; γ -picoline – b.p. $141^{\circ}/695$ mmHg, $d_4^{20} = 0.9547$, $n_D^{20} = 1.5058$ [6].

As initial components of catalysts, we used «*pure for analysis*» vanadium pentoxide and oxides of titanium, tin, chromium, and zirconium. The initial oxides with the desired molar ratio were ground in a porcelain mortar to form a homogeneous mixture, which was then pressed into tablets with a diameter of 15 mm and a thickness of 3-4 mm and calcined at 640°C for 4 hours. After cooling, the tablets were crushed into grains of a size of 3-5 mm.

Oxidation of β - and γ -picolines was carried out on a continuous installation with a reaction tube made of stainless steel with a diameter of 20 mm and a length of 150 mm, into which 10 ml of a granular catalyst was loaded. Unreacted β - and γ -picolines and reaction products were captured with water in an air-lift scrubber and analyzed by gas-liquid chromatography. Pyridinecarboxylic acids were detected by «pH-150MI» pH-meter and titration with 0.035 M KOH.

The products of deep oxidation were analyzed by the LHM-8MD chromatograph with a thermal conductivity detector. Stainless steel columns had a length of 3.5 m and an internal diameter of 3 mm. The adsorbent for determining CO was activated carbon of the AG-5 brand (0.25-0.50 mm), for CO_2 - polysorb-1 (0.16-0.20 mm). The temperature of the column thermostat was 40°C .

REFERENCES

- [1] Sembaev D.Kh., Saurambaeva L.I., Venerable V.M. Effect of SnO_2 on the formation of the phase composition and catalytic properties of a vanadium-titanium catalyst // News of the Academy of Sciences of Kazakhstan. Chemical Ser. 1992. N 5. P. 49-55.
- [2] Saurambaeva L.I., Sembayev D.Kh., Kasymbekova Z.K., Agashkin O.V. About the role of SnO_2 in the formation of the catalytic properties of the V_2O_5 - TiO_2 system in the oxidative ammonolysis of β -picoline // News of the Academy of Sciences of Kazakhstan. Chemical Ser. 1993. N 5. P. 56-61.
- [3] Margolis L.Ya. Oxidation of hydrocarbons on heterogeneous catalysts. M.: Chemistry, 1977. 328 p.
- [4] Koch W., Holthausen M.C. Chemist's Guide to Density Functional Theory / Ed. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 293 p.
- [5] Tretyakov V.F., Ilolov A.M., Talyshinsky R.M. Synergies in crystallization, catalysis, chemical and biological induction // Dokl. Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. 2009. Vol. 52, N 10. P. 789-792.
- [6] Reference of a chemist. Vol. II. L.–M.: Chemistry, 1964. 1168 p.

Резюме

*П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, О. К. Югай,
А. П. Серебрянская, Р. Курмақызы, А. И. Имангазы*

**β- ЖӘНЕ γ- ПИКОЛИНДЕРДІҢ ТОТЫҒУЫНДА ВАНАДИЙ ТИТАН
ОКСИДТІК КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ПРОМОТОРЛАУ ТУРАЛЫ**

Қалайы (IV), хром (III) және цирконий (IV) оксидтерін бинарлы V-Ti - оксидтік жүйесіне қосу барысында β- және γ-пиколиндердің парциалды тотығу реакциясы кезіндегі промоторлық әсері зерттелді. Зерттелген оксидті жүйелердің каталитикалық белсенділігі мен тотығатын метилді орынбасарларды депротонизациялауға қатысатын олардың бетіндегі ванадилді оттегінің протонына туыстық шамалары арасында корреляция орнатылды. Ванадий пентоксидіне (IV) титан оксидін және промоторлы оксидтердің біреуін бір мезгілде қосу кезіндегі синергетикалық әсердің болу мүмкіндігі туралы гипотеза айтылды.

Түйін сөздер: тотығу, β-пиколин, γ-пиколин, никотин қышқылы, изоникотин қышқылы, катализаторлар, промоторлеу.

Резюме

*П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, О. К. Югай,
А. П. Серебрянская, Р. Курмақызы, А. И. Имангазы*

**О ПРОМОТИРОВАНИИ ВАНАДИЙТИТАНОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА
ОКИСЛЕНИЯ β- И γ-ПИКОЛИНОВ**

Исследовано промотирующее действие добавок оксидов олова (IV), хрома (III) и циркония (IV) к бинарной V-Ti-оксидной системе в реакции парциального окисления β- и γ-пиколинов. Установлена корреляция между каталитической активностью изученных оксидных систем и величинами сродства к протону ванадильного кислорода их поверхности, участвующего в депротонировании окисляющихся метильных заместителей. Высказана гипотеза о возможности синергического эффекта при одновременном добавлении к пентоксиду ванадия оксида титана (IV) и одного из оксидов-промоторов.

Ключевые слова: окисление, β-пиколин, γ-пиколин, никотиновая кислота, изоникотиновая кислота, катализаторы, промотирование.

ZH. K. KAIRBEKOV, I. M. JELDYBAYEVA

SSE Research Institute of New Chemical Technologies and Materials,
RSE al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan

EFFECT OF ULTRASOUND ON THE THERMOCHEMICAL DESTRUCTION OF FUEL OIL IN THE PRESENCE OF SHALE FROM THE KENDERLYK DEPOSIT

Abstract. In this article is represented the results of the influence of ultrasonic exposure on the process of thermochemical destruction of fuel oil in the presence of shale from the Kenderlyk deposit at different temperatures. A derivatographic analysis of suspensions was carried out before and after ultrasonic exposure for the selection of the working temperature range for the thermolysis of shale and fuel oil. It was established that the temperature of the onset of decomposition of the Kenderlyk shale and black oil organic mass is about 390-400 °C, and after ultrasonic treatment is 340 °C. Analysis of the results of the effect of temperature on the yield of thermolysis products shows that, under equal conditions, regardless of processing, with increasing process temperature, there is an increase in the yield of gas, gasoline fraction (initial boiling point is 180 °C), reaching maximum values in the temperature range of 415-425 °C. The yield of diesel fractions (180-360 °C) increases to a temperature of 415 °C, then begins to fall quite sharply to values lower than the yield of this fraction in the initial periods of the experiments (at temperatures of 395-415 °C). The yield of fractions boiling away at temperatures above 360 °C decreases with increasing temperature in the range of 395-435 °C. After ultrasonic exposure, the total yield of light distillates increases from 50.8 wt.% to 58.3 wt.%.

Key words: shale, fuel oil, hydrogenation, Kenderlyk, ultrasonic exposure, liquid yield, temperature.

Introduction. Due to numerous studies it was established that ultrasonic vibrations can disperse, emulsify substances, change their state of aggregation, and affect the rates of chemical reactions, diffusion in solutions, crystallization of substances from solutions and their dissolution. Flow cavitation hydrodynamic dispersers operating on the basis of the energy of fluid flow without using moving elements have found applications in various industries. Every year the number of publications devoted to the study of reactions that significantly change their speed or direction in the ultrasonic field increases. In relation to the effects of acoustic vibrations, the sound chemical reactions can be divided into two groups: some of them are accelerated in the ultrasonic field, but they can also occur in its absence, although at a lower speed, while other reactions do not occur at all without the influence of ultrasonic vibrations. For the implementation of both groups of reactions used high-frequency (2-10 MHz), mid-frequency (100 kHz) and low-frequency (10 Hz) vibrations. We have studied in the mid-frequency ultrasonic field the effect of ultrasound on the thermochemical destruction of fuel oil in the presence of shale in a different temperature range.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

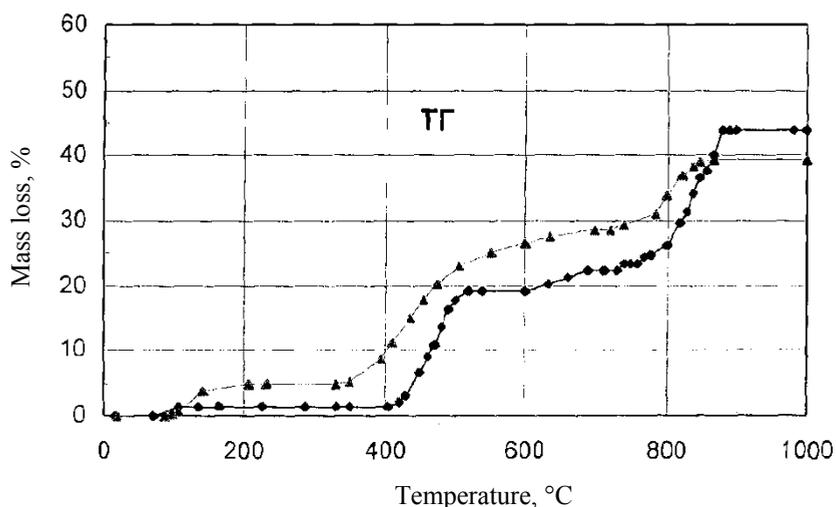
In order to study the process, the ultrasonic UZDN-2T disperser was used: frequency of 22 kHz, amplitude of vibration from the output of the transducer of 12 μm , from the tool end (acoustic waveguides with amplitude gain) – 20, 40 and 60 μm , acoustic power of 150 W at 80 °C .

Samples of suspensions before and after ultrasonic treatment were analyzed using modern methods [1-10].

RESULTS AND DISCUSSION

It is known that the main factors affecting the thermal cracking of black oil are the thermal stability of the feedstock, temperature, concentration, duration of the process, and pressure. Temperature plays a decisive role taking into account all the above-mentioned factors. Therefore, the effect of temperature on the process of thermochemical processing of fuel oil was initially studied. A derivatographic analysis of suspensions was carried out before and after ultrasonic exposure for the selection of the working temperature range for the thermolysis of shale and fuel oil (figures 1, 2) and it was established that the temperature of the onset of decomposition of the Kenderlyk shale and black oil organic mass is 390-400 °C, and ultrasonic treatment is 340 °C [1-10].

From the analysis of these data, it was found that the integral and differential mass loss curves for shale of different fractional composition can be divided into three main temperature ranges of decomposition for shale and fuel oil before ultrasonic exposure and two temperature ranges for exposed suspension. For



◆ – suspension before ultrasonic exposure; ▲ – suspension after ultrasonic exposure

Figure 1 – Integral mass loss curves for shale and fuel oil samples

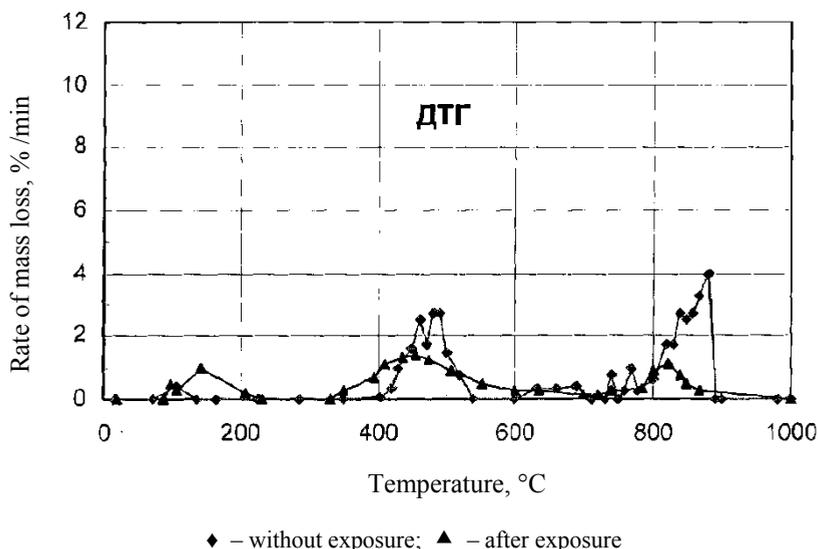


Figure 2 – Differential mass loss curves for shale samples

example, the decomposition of oil shale without ultrasonic exposure begins at a temperature of 380-400 °C. Intensive destruction of the organic component occurs regardless of the shale particle size in the range of up to 500 °C with a maximum speed at 460 °C (I interval). The interval of 600-700 °C is characteristic of the decomposition of carbonates. In the III interval from 780-795 to 880 °C, the mineral component of the shale is further decomposed [2-6].

There are differences in the magnitude of the mass loss in each of the temperature ranges Depending on the particle size distribution.

The smallest amount of the organic component, the destruction of which occurs in the I interval in the shale with a particle size of 0-0.1 and 0-0.063 mm. The mass loss of these shale fractions in this temperature range is 13-17.5 %. The greatest mass loss in this temperature range of 19-19.5% is typical for shale with a particle size of 0.063-0.1 and 0-0.2 mm [7-10].

On the other hand, a comparison of the samples under study makes it possible to reveal some regularities related to their mineral composition. Based on the above-mentioned data, it can be concluded that during shale grinding, the mineral phase is concentrated in small fractions of 0-0.063 and 0-0.1 mm, with the exception of calcium and magnesium carbonates, which, on the contrary, are concentrated in larger shale particles [7-10].

Therefore, studies of thermochemical processing of fuel oil in a mixture with shale were carried out in the temperature range of 395-435 °C at a concentration of shale in a mixture of 9 wt. % Shale concentration of 9 wt. % is selected according to the results of previous studies on the thermal cracking of a mixture of shale and fuel oil [11]. Isothermal time was 60 minutes. The shale particle size

distribution was 0-0.2 mm, which is also taken from literature data, where the particle size distribution ranged between 0-0.2, 0-0.3, and 0-0.5 mm.

The increase in the yield of light distillates (initial boiling point is 360 °C) demonstrates the difference between the number of light distillates originally contained in fuel oil and shale before ultrasonic exposure, and the number of light distillates obtained after carrying out the process of thermochemical processing of fuel oil containing shale additives after exposure.

The results of the experiments are shown in table 1, 2, and in figure 3.

Table 1 – The effect of temperature on the thermochemical processing of fuel oil with Kenderlyk shale. Conditions of 60 min., 9% shale, 5 MPa, without ultrasonic exposure

| Thermolysis product, wt.% | Temperature, °C | | | | |
|--|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 395 | 405 | 415 | 425 | 435 |
| Gas | 3.0 | 4.4 | 5.5 | 7.1 | 9.1 |
| Fraction of initial boiling point 180 °C | 6.2 | 11.9 | 13.5 | 17.6 | 21.2 |
| Fraction of 180-360 °C | 30.8 | 34.9 | 37.3 | 31.0 | 23.2 |
| Fraction of >360 °C including coke | 60.0 5.0 | 48.8 5.5 | 43.3 5.3 | 44.3 4.8 | 46.5 5.0 |
| Total yield of distillates | 37.0 | 46.8 | 50.8 | 48.6 | 44.4 |

Table 2 – The effect of temperature on the thermochemical processing of fuel oil with Kenderlyk shale. Ultrasonic exposure conditions: T = 80 °C, frequency – 22 kHz, t = 60 min

| Thermolysis product, wt.% | Temperature, °C | | | | |
|--|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 395 | 405 | 415 | 425 | 435 |
| Gas | 8.0 | 8.2 | 8.0 | 7.8 | 8.0 |
| Fraction of initial boiling point 180 °C | 7.6 | 11.3 | 17.5 | 25.8 | 29.0 |
| Fraction of 180-360 °C | 32.5 | 34.5 | 36.0 | 32.5 | 26.7 |
| Fraction of >360 °C including coke | 51.9 5.0 | 46.0 5.5 | 39.0 5.3 | 33.9 5.0 | 36.1 4.8 |
| Total yield of distillates | 40.1 | 45.8 | 53.0 | 58.3 | 55.9 |

According to table 2, a graph of the dependence of the total yield of light distillates on the process temperature (figure 3) is plotted. The figure shows that the yield of light distillates has a polynomial dependence on temperature ($R = 0.9623$).

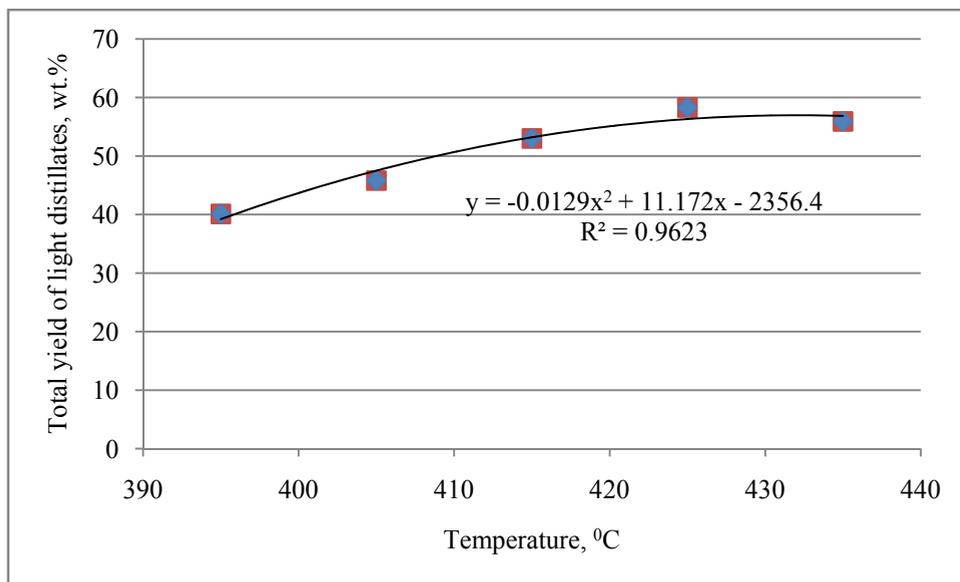


Figure 3 – The effect of temperature on the thermochemical processing of fuel oil with Kenderlyk shale (9 wt.% of shale), subjected to ultrasound exposure

The function describing the total yield of light distillates $G(x, y)$ from temperature x and the yield of fractions $>360^\circ\text{C}$ y is as follows:

$$G(x, y) = 0.2239*x + 1.148*y - 0.005254*x*y \quad (1)$$

The reproducibility of the function is shown in table 3, and its graph in the three-dimensional coordinate system is in figure 4.

Analysis of the results of the effect of temperature on the yield of thermo-lysis products shows that under equal conditions, regardless of processing, with increasing process temperature, there is an increase in the yield of gas, gasoline fraction (initial boiling point is 180°C), reaching maximum values in the temperature range of $415\text{-}425^\circ\text{C}$. The yield of diesel fractions ($180\text{-}360^\circ\text{C}$) increases to a temperature of 415°C , then rather sharply (compared to the left branch of the

Table 3 – Comparison of experimental and calculated data on the total yield of light products from temperature and fractions $>360^\circ\text{C}$

| The total yield of light products | | $\Delta=(\text{exp.}-\text{calc.})$ | $100*\Delta/\text{calc.},$ % |
|-----------------------------------|-------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| experiment | calculation | | |
| 40,1 | 40,3 | -0,2 | -0,4988 |
| 45,8 | 45,62 | 0,18 | 0,3930 |
| 53,0 | 52,69 | 0,31 | 0,5849 |
| 58,3 | 58,39 | -0,09 | -0,1544 |
| 55,9 | 56,31 | -0,41 | -0,7335 |

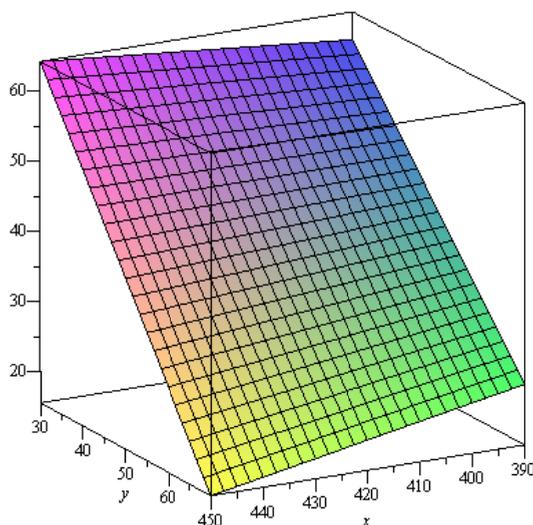
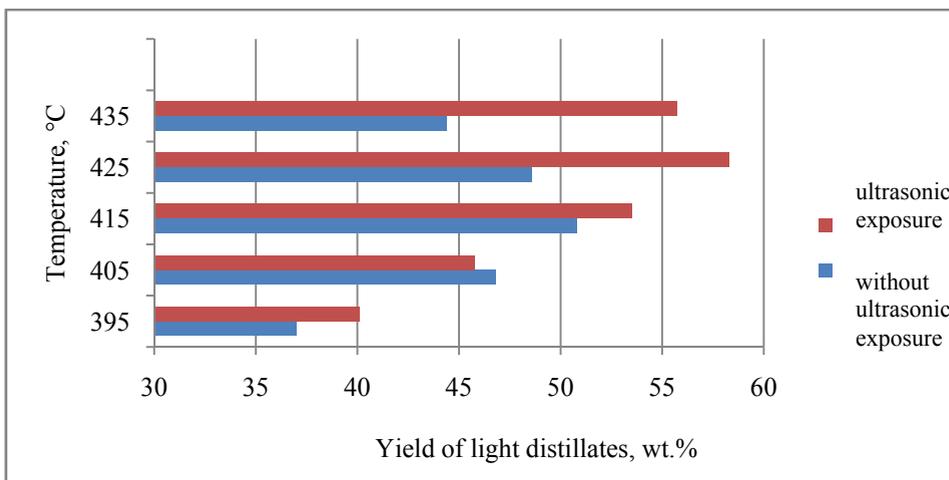


Figure 4 – Function graph G (x, y)

dependence curve) begins to fall to values lower than the yield of this fraction in the initial periods of the experiments (at temperatures of 395-415 °C). The yield of fractions of boiling away at temperatures above 360 °C decreases with increasing temperature in the range of 395-435 °C.

Thus, when considering the effect of ultrasound exposure on the thermolysis of shale-fuel oil paste, it has been found that the ultrasound exposure of feedstock reduces its thermal stability and increases the yield of light distillate fractions.



9 wt. % of shale, 425 °C, 60 min

Figure 5 – The yield of light fractions during thermochemical processing of fuel oil with shale

Comparison of the effect on the thermochemical processing of fuel oil in the presence of Kenderlyk shale without exposure and with ultrasonic exposure shows that the increase in light distillates at temperatures of 415-425 °C is noticeably greater when using ultrasound (figure 5). This, apparently, can be explained by the fact that the organic mass of shale after ultrasonic exposure (according to derivatography) begins to undergo thermolysis at lower temperatures than the organic mass of combustible shale without exposure.

When using combustible shale of the Kenderlyk deposit without ultrasonic exposure, preference should be given to a temperature of 415 °C. At this temperature, the yield of light distillates reached 50.8 wt. % When using exposed shale, the optimal process temperature is 425 °C and the yield of light distillates increases by 7.5 wt.%, i.e. is equal to 58.3 wt.%. These optimum temperature values confirm the assumption that the organic mass of the irradiated shale is less thermally stable.

REFERENCES

- [1] Maloletnev A.S., Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. The deep processing of oil residues conjunction with shales // Bulletin KazNU. Ser. him. 2012. N 4(68). P. 22-28.
- [2] Kairbekov Zh.K., Emelyanova VS, Maloletnev AS, Baizhomartov B.B. Thermocatalytic hydrogenolysis of combustible shale // Bulletin KazNU. Ser. him. 2012. N 4(68). P. 119-125 (in Rus.).
- [3] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Baizhomartov B.B. Thermocatalytical processing of coal and shales // Bulletin KazNU. Ser. him. 2012. N 4(68). P. 126-133 (in Rus.).
- [4] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Z.K., Bayzhomartov B.B. The brown coal and combustible slate(s) thermocatalytic processing of the "Kenderlyk" deposit // European Journal of Natural History. 2012. N 5. P. 17-18.
- [5] Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Bayzhomartov B.B. Thermocatalytic processing of brown coal and fuel shale from the Kenderlyk deposit // Fundamental research. 2012. N 9(4). P. 924-926 (in Rus.).
- [6] Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Maloletnev AS, Emelyanova V.S., Baizhomartov B.B., Kairbaeva N.S. Deep processing of oil residues together with shale // Oil and gas. 2013. N 6(78). P. 99-104 (in Rus.).
- [7] Kairbekov Zh.K., Maloletnev AS, Emelyanov V.S., Myltykbaeva Zh.K., Shakiyeva T.V., Baizhomartov B.B. Hydrogenolysis of the Kenderlyk shale // Theses of the reports. IV - Intern. Scientific-tech. Conf. "Alternative sources of raw materials and fuel." Minsk, 2013. P. 50 (in Rus.).
- [8] Kairbekov Zh.K., Maloletnev AS, Emelyanova VS, Myltykbaeva Zh.K., Shakiyeva TV, Baizhomartov B.B. Joint thermocatalytic destruction of Kenderlyk shale and fuel oil // Abstracts of the Dokl. IV - Intern. Scientific-tech. "Alternative sources of raw materials and fuel." Minsk, 2013. P. 51 (in Rus.).
- [9] Kairbekov Zh.K., Maloletnev AS, Emelyanov VS, Myltykbaeva Zh.K., Shakiyeva TV, Baizhomartov B.B. Transformations of oil tar in the presence of Kenderlyk shale // Abstracts of the repr. IV - Intern. Scientific-tech. conf. "Alternative sources of raw materials and fuel." Minsk, 2013. P. 52 (in Rus.).

[10] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhmartov B.B. The New Methods of Deep Processing of Oil Residues in Conjunction with Shales // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1079-1080. P. 103-109.

[11] Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M., Yermoldina Ye.T., Maloletnev A.S. Thermal cracking of fuel Oil in slate mixture // The Bulletin of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. ISSN 1991-3494. 2018. P. 42-47. <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1467.5>

Резюме

Ж. Қ. Қайырбеков, И. М. Джелдыбаева

КЕНДЕРЛІК КЕН ОРНЫ ТАҚТАТАСЫ ҚАТЫСЫНДА МАЗУТТЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ЫДЫРАУЫНА УЛЬТРАДЫБЫСТЫҢ ӘСЕРІ

Мақалада әртүрлі температуралық аралықта Кендірлік кен орнының тақтатасы қатысында мазуттың термохимиялық ыдырау үрдісіне ультрадыбыстық (УДӨ) өңдеудің нәтижелері келтірілген. Тақтатас пен мазут термолизінің жұмыс температурасының диапазонын таңдау үшін, суспензияларды ультрадыбыстық зерттеуге дейінгі және кейінгі үлгілеріне дериватографиялық талдау жүргізілді. Кендерлік тақтатастың және мазуттың органикалық массасының ыдырауының бастапқы температурасы 390-400 °С, ал ультрадыбыстық зерттеуден кейінгі температурасы - 340 °С болғаны анықталды. Термолиз өнімдерінің шығымына температураның әсер ету нәтижелерін талдау, барлық жағдайларда, технологиялық үрдіске қарамастан, өңдеу температурасының жоғарылауы газдың және бензин фракциясының жоғарылауына (б.қ.н. - 180 °С) 415-425°С максималды температуралық аралықта жетеді. Дизель фракцияларының шығымы (180-360 °С) алдымен 415 °С температураға дейін артады, содан кейін өте қарқынды түрде төмен құлдырап, осы фракцияның бастапқы зерттеулеріндегі мәннен де төмендейді (395-415 °С температурасында). 360 °С-тан жоғары температурада қайнайтын фракцияның шығымы 395-435 °С аралығындағы температураға дейін жоғарылап қайта азаяды. УДӨ-ден кейін жарық дистилляттар шығымы 50,8 масс.% -дан 58,3 масс.% -ға дейін артады.

Түйін сөздер: тақтатас, мазут, гидрогендеу, Кендерлік, ультрадыбыстық өңдеу, сұйық өнімдердің шығымы, температура.

Резюме

Ж. К. Каирбеков, И. М. Джелдыбаева

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ТЕРМОХИМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ МАЗУТА В ПРИСУТСТВИИ КЕНДЕРЛЫКСКОГО СЛАНЦА

В статье приведены результаты влияния ультразвукового воздействия (УЗВ) на процесс термохимической деструкции мазута в присутствии сланца месторождения Кендерлык при различном интервале температур. Для подбора рабочего интервала

температур осуществления термолитза сланца и мазута был проведен дериватографический анализ суспензий до и после ультразвукового воздействия. Установлено, что температура начала разложения органической массы Кендерлыкского сланца и мазута 390-400 °С, а после ультразвуковой обработки – 340 °С. Анализ результатов влияния температуры на выход продуктов термолитза показывает, что в равных условиях, независимо от обработки, с ростом температуры процесса наблюдается увеличение выхода газа, бензиновой фракции (н.к. – 180°С), достигая максимальных значений в диапазоне температур 415-425 °С. Выход дизельных фракций (180-360 °С) сначала до температуры 415 °С возрастает, затем довольно резко начинает падать до значений более низких, чем выход этой фракции в начальные периоды экспериментов (при температурах 395-415 °С). Выход фракций, выкипающих при температурах более 360°С, уменьшается с ростом температуры в диапазоне 395-435 °С. После УЗВ суммарный выход светлых дистиллятов возрастает от 50,8 до 58,3 масс. %.

Ключевые слова: сланец, мазут, гидрогенизация, Кендерлык, ультразвуковое воздействие, выход жидких продуктов, температура.

L. A. KAYUKOVA¹, K. D. PRALIYEV¹, A. B. MURZABEK¹,
M. F. ESATIDOU², K. S. LIARASA², A. A. GERONIKAKI²

¹JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan,

²Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

STUDY OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF β -AMINOPROPIOAMIDOXIME O-SULFOARIL DERIVATIVES

Abstract. Amidoxime derivatives have a broad spectrum of biological activity. Herein we report the screening of the products of the interaction of β -aminopropioamidoximes [amino group: piperidin-1-yl; morpholin-1-yl; thiomorpholin-1-yl] with *para*-substituted arylsulfonyl chlorides on antioxidant activity.

Antioxidants of non-enzymatic nature are intended to reduce oxidative stress. The most commonly used antioxidants are vitamin C, vitamin E, quercetin, β -carotene. As a rule, antioxidants «quench» free radicals, easily giving protons to active forms of oxygen: singlet oxygen (O^*), superoxide anion radical ($O_2^{\cdot-}$), hydrogen peroxide ($H_2O_2^*$), hydroxyl radical (OH^*), peroxy radical ($R-COO^*$), nitrogen oxide (NO^*), peroxyntirite ($ONOO^*$). We determined the antioxidant activity of O-sulfoaryl derivatives of β -aminopropioamidoximes by the DPPH method using quercetin as a reference. Quercetin is able to stabilize an electron radical by several continued conjugation schemes, including C=C and C=O bonds.

The percentage of inhibition of the DPPH radical by quercetin is 92.3%. Derivatives of β -(morpholin-1-yl)propioamidoxime with methoxy, methyl, and bromo in the *para*-position of the phenyl ring of the sulfogroup lead to 19.31, 11.50, and 10.88% inhibition, respectively; compounds of these series with an unsubstituted phenyl ring and *para*-nitrosubstituent showed inhibition of 7.68% and 5.73% respectively. O-Tosylate β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoxime and O-*para*-chlorophenylsulfo- β -(morpholin-1-yl)propioamidoxime showed minimal inhibition of 2.38% and 3.70% respectively. O-Tosylate β -(piperidin-1-yl)propioamidoxime did not revealed inhibition.

Key words: antioxidants, antioxidant capacity, sulfoderivatives of β -aminopropioamidoximes.

Introduction. A variety of amidoxime derivatives are known to have a broad spectrum of biological activity such as anti-tuberculosis, antimicrobial, antiviral, insecticidal, fungicidal, antidepressant, antidiabetic, etc. [1–5].

Sulfogroup is a pharmacophore, which serves as the basis for sulfonamide drugs that have been widely used in therapy since the 30s as antibacterial agents (streptocid, norsulfazole, sulfazine, sulfadimezin, etazole, sulfadimethoxine, phthalazole) [6].

Stable sulfonyl amidoximes with antioxidant and lipid peroxidant activity are known [7]. This work presents the results of *in vitro* screening of the products of the interaction of β -aminopropioamidoximes and acid chlorides of substituted sulfoaromatic acids for antioxidant activity.

Antioxidants are substances that can inhibit the process of radical oxidation of organic and high molecular compounds. The topic of free radicals and reactive oxygen-containing particles continues to attract increased attention. Reactive oxygen species [singlet oxygen, superoxide anion radical ($O_2^{\cdot -}$), hydrogen peroxide ($H_2O_2^{\cdot}$), hydroxyl radical (OH^{\cdot}), peroxy radical ($R-COO^{\cdot}$), nitric oxide (NO^{\cdot}), peroxyxynitrite ($ONOO^{\cdot}$)] induce various free radical oxidative reactions in cells.

Their targets are cell membrane lipids, nucleic acids, proteins, enzymes, DNA molecules. As a result, a wide range of pathogenetic effects can be developed: premature aging, radiation sickness, toxicosis, cardiovascular diseases, various types of malignant tumors, neurodegenerative diseases (Parkinson's, Alzheimer's diseases, etc. [8].

Free radicals occur endogenously during normal metabolic reactions or exogenously, for example, as components of tobacco smoking or from environmental pollution, toxins and radiation. In all viable cells, there are protective mechanisms against the damaging effects of free radicals, reducing the risk of atherosclerosis, cancer, diabetes, arthritis, rheumatism and other diseases. The degree of tissue damage depends on the ratio between the accumulation of free radicals and the number of protective antioxidants.

Antioxidants of an enzymatic nature are synthesized by eukaryotic and prokaryotic cells (superoxide dismutase, catalase and peroxidase) and are the most important (internal) part of the antioxidant system of the body. Due to their action every cell is normally capable to destroy the excess of free radicals [9].

However, when there is an excess of free radicals, the external, non-enzymatic part of the antioxidant system – antioxidants, such as food antioxidants and synthetic such as vitamin C (ascorbic acid), vitamin E [(RRR)- α -tocopherol – the natural and most biologically active form of all tocopherols], quercetin, beta-carotene [10–12] (figure 1):

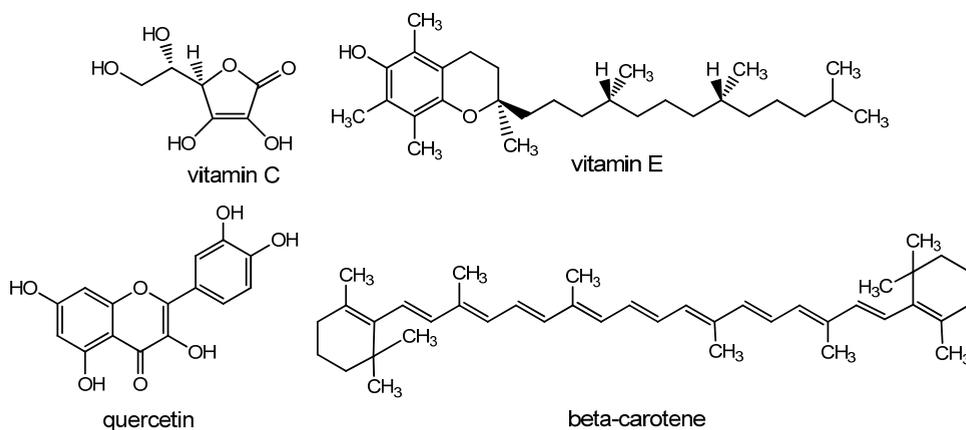
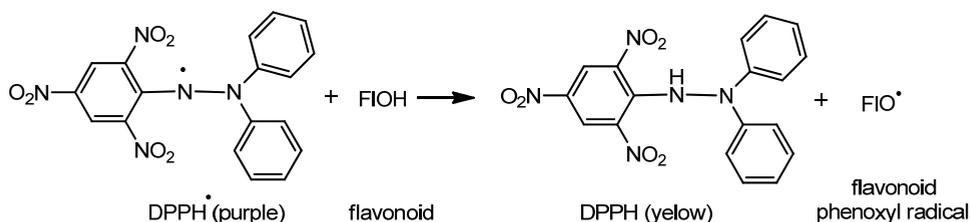


Figure 1 – Non-enzymatic antioxidants

One way to evaluate antioxidant activity is free radical colorimetry, based on the reaction of DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl dissolved in ethanol, with a sample of antioxidant according to the scheme: $\text{DPPH}^{\bullet} + \text{AH} \rightarrow \text{DPPH-H} + \text{A}^{\bullet}$ [].

In the present work, quercetin was used as a reference antioxidant [13]. The DPPH method is based on the change in the staining of the aqueous-alcoholic media of the test solution when interacting with the antioxidant from violet ($\lambda_{\text{max}} \sim 520 \text{ nm}$) inherent in the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH[•]) radical to yellow, which characterizes the reduced form – 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazine (scheme 1).



Scheme 1

Flavonoids, to which quercetin belongs, are capable of stabilizing an electron of the radical with extended resonance stabilization (figure 2).

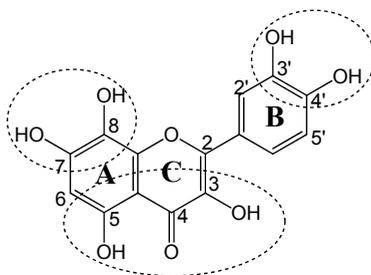
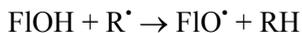


Figure 2 – Structural features of flavonoids with a high radical scavending activity

Essential structural requirements necessary for effective radical stabilization, creating an extended system of multiple bonds – 1) hydroxyl groups in ring **A**, which are donors of proton radicals and increase the ability to absorb radicals, 2) the presence of 3', 4'-dihydroxyl groups in ring **B** flavonoids, 3) C2 – C3 double bond conjugated with the 4-keto group, responsible for the delocalization of electrons in ring **B**; 4) in addition, the 3-OH and 5-OH groups in combination with the 4-carboxyl moiety in ring **C** provide electron delocalization from ring **B** and enhance the ability to absorb radicals.

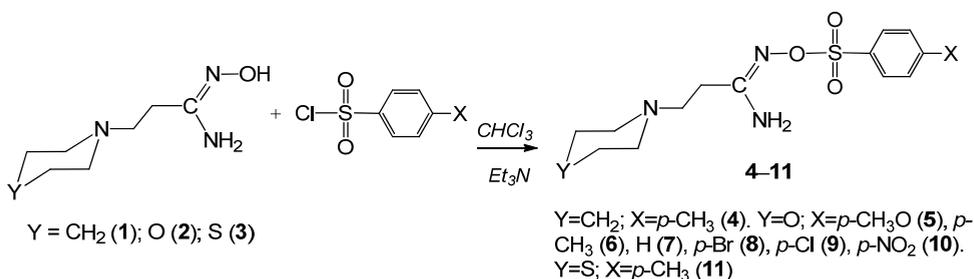
The high potential of flavonoid compounds to capture free radicals (R[•]) can be explained by their ability to release hydrogen atoms from a hydroxyl group and thus «absorb» free radicals:



This reaction gives a phenoxy radical (FIO[•]) and a stable molecule (RH). Then FIO[•] undergoes a change in the resonance structure by redistributing the electron of the radical in the aromatic nucleus. Resonant stabilization of the phenoxy radical leads to its lower reactivity compared to the radical that received the proton from the flavonoid. FIO[•] will react further to form non-reactive compounds, probably by radical interaction: FIO[•] + R[•] → FIO–R and FIO[•] + FIO[•] → FIO–OFI [14].

RESULTS AND DISCUSSION

We carried out the interaction of β-aminopropioamidoximes [amino group: piperidin-1-yl (1); morpholin-1-yl (2); thiomorpholin-1-yl (3)] with *para*-substituted arylsulfonyl chlorides in chloroform in the presence of an equivalent amount of triethylamine at room temperature for 2–6 days. Based on the elemental analysis, IR and NMR (¹H and ¹³C) spectra, a conclusion about the preparation of a series of O-arylsulfonyl-β-aminopropioamidoximes (4–11) was made (scheme 2) [15, 16]:



Scheme 2

The reducing properties of the examined compounds 4–11 were evaluated by their ability to transform violet 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical (DPP[•], i.e. DPPH radical) into its pale, yellow reduced form (DPPH). The decrease in absorbance is related to the antioxidant activity of the compound in question (the loss of violet color was measured at 517 nm).

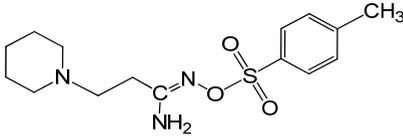
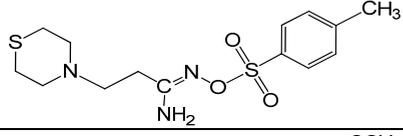
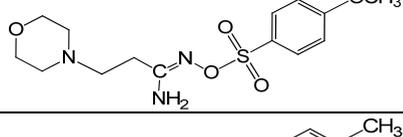
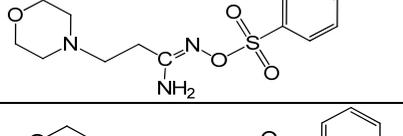
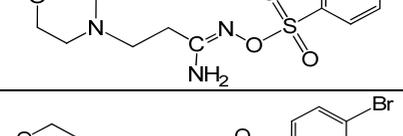
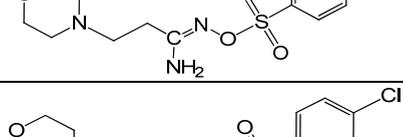
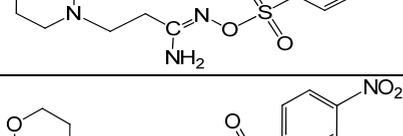
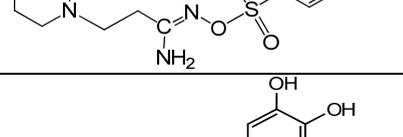
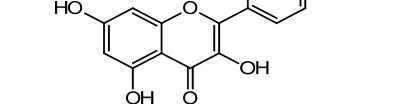
The capacity of the tested substance to reduce DPP[•] radical to DPPH corresponds to its antioxidant activity and was expressed as a percentage of DPPH radical inhibition [I (%)] according to the following equation:

$$I\% = \frac{A_c - A_a}{A_c} \cdot 100.$$

Legend: inhibition of DPPH radical – I; absorbance of the control (A_c) and tested samples (A_a).

As a reference compound quercetin with concentration 0.2 mM was used. Quercetin inhibition of DPPH was amounted 92.3%. The results of the examina-

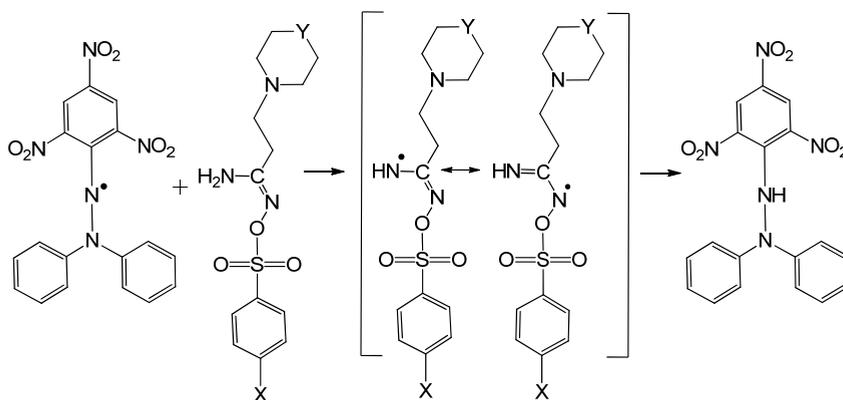
In vitro determined antioxidant activities
of β -aminopropioamidoxime derivatives (**4–11**) and quercetin

| Comp. | Name | Structure | Antioxidative potential |
|-----------|---|---|-------------------------|
| 4 | 3-(piperidin-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide |  | 0 ± 0.01 |
| 5 | 3-(thiomorpholin-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide |  | 2.38 ± 0.03 |
| 6 | 3-(morpholin-1-yl)-N'-[(4-methoxyphenyl)sulfonyloxy]propanimidamide |  | $19,31 \pm 0.07$ |
| 7 | 3-(morpholin-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide |  | 11.5 ± 0.05 |
| 8 | 3-(morpholin-1-yl)-N'-(phenylsulfonyloxy)propanimidamide |  | 7.68 ± 0.045 |
| 9 | 3-(morpholin-1-yl)-N'-[(4-bromoxyphenyl)sulfonyloxy]propanimidamide |  | 10.88 ± 0.05 |
| 10 | 3-(morpholin-1-yl)-N'-[(4-chlorophenyl)sulfonyloxy]propanimidamide |  | 3.70 ± 0.01 |
| 11 | 3-(morpholin-1-yl)-N'-[(4-nitrophenyl)sulfonyloxy]propanimidamide |  | 5.73 ± 0.02 |
| Guercetin | |  | 92.3 ± 0.001 |

tion of antioxidant activity of a number of β -aminopropioamidoximes (**4–11**) are given in the table.

According to the equation, the percentage of inhibition of the DPPH radical by quercetin is 92.3%. Compounds **6**, **7**, **9** lead to 19.31%, 11.50% and 10.88% inhibition; compounds **8** and **11** demonstrate inhibition of 7.68% and 5.73%. The minimum inhibition (2.38% and 3.70%) was shown by the compounds **5** and **10**. Compound **4** did not show inhibition.

The most likely mode of action of sulfonic derivatives **4–11**, as «radical scavengers», is the path of recoil of a proton from the amino group of the amidoxime fragment and stabilization of the radical in the non-extended chain of atoms: $\text{HN}^{\cdot}-\text{C}=\text{N}-\text{O}- \leftrightarrow \text{HN}=\text{C}-\text{N}^{\cdot}-\text{O}-$ (scheme 3).



Y=CH₂; X=p-CH₃ (**4**). Y=O; X=p-CH₃O (**5**), p-CH₃ (**6**), H (**7**), p-Br (**8**), p-Cl (**9**), p-NO₂ (**10**). Y=S; X=p-CH₃ (**11**)

Scheme 3

Thus, the experiment showed that a number of sulfonic derivatives **4–11** has a lower antioxidant activity compared to the reference compound, quercetin, in which there are significantly more possibilities for the resonant stabilization of the radical in the continuous conjugation chains.

EXPERIMENTAL

IR spectra were obtained on a Thermo Scientific Nicolet 5700 FTIR instrument in KBr pellets. ¹H and ¹³C NMR spectra were acquired on a Bruker Avance III 500 MHz NMR spectrometer (500 and 126 MHz, respectively). The signals of DMSO-d₆ were used as internal reference for ¹H NMR (2,50 ppm) and ¹³C NMR (39,5 ppm) spectra. Melting points were determined in glass capillaries on a PTP(M) apparatus (Khimlabpribor, Russia). The reaction progress and purity of the obtained products were controlled using Sorbfil (Sorbpolymer, Russia) TLC plates coated with CTX-1A silica gel, grain size 5–17 μm, containing UV-254 indicator. The eluent for TLC analysis was mixture benzene–EtOH, 1:3. The reagents were purchased from different chemical suppliers and were purified

before use. The solvents for synthesis, recrystallization, and TLC analysis (ethanol, 2-PrOH, benzene, DMF, acetone, diethyl ether) were purified according to the standard techniques.

Synthesis of the starting compounds are described earlier: β -(piperidin-1-yl)propioamidoxime (**1**), β -(morpholin-1-yl)propioamidoxime (**2**) in the work [17] and β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoxime (**3**) in the work [18].

Evaluation of β -aminopropioamidoxime derivatives antioxidant activity. The general method is as follows: 100 μ l of the stock solution was diluted to 2 ml with ethanol (0.1 mg/2 ml) and mixed with 0.5 ml of DPPH radical solution (0.5 mM), resulting in a final concentration of the tested compound of 0.04 mg/ml. The solutions were incubated for 30 min in a dark place at room temperature. The absorbance was measured at 517 nm. The mixture of ethanol and 0.5 mM DPPH radical solution (1:4, v/v) was used as the control.

Stock solutions of the tested β -aminopropioamidoximes (**4–11**) were prepared in ethanol (1 mg/mL). Measurements were repeated five times for chosen concentrations of the test compounds for DPPH assay; the processing of experimental data was performed by methods of mathematical statistics. Values are expressed as mean \pm STDev.

REFERENCES

- [1] Kayukova L.A. Chemistry of azomethines of 2-substituted cyclohexanones, β -aminopropioamidoximes and α -chloro- α -isonitrosoketones; their anti-tuberculosis, antiarrhythmic, local anesthetic and other properties: Abstract of the dissertation ... Doctor of chem. sci.: 02.00.03. Almaty: DGP «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» RSE «Center for Chemical Technology Studies» MES RK, 2005. 53 p. (in Rus.).
- [2] Kayukova L.A., Praliev K.D., Ahelova A.L., Kemelbekov V.S., Pichkhadze G.M., Mukhamedzhanova G.S., Kadyrova D.M., Nasyrova S.R. Local anesthetic activity of new derivatives of primary amidoximes // *Pharm. Chem. J.* 2011. Vol. 45, N 8. P. 30-32.
- [3] Pat No. 2443417 Russia. Patentee: N-GIN RESERCH LABORATORIES INC. (US) Reducing overweight or obesity // Literacy Nagy Peter (HU) [et al.]; publ.: 03.27.2012.
- [4] Fylaktakidou K.C., Hadjipavlou-Litina D.J., Litinas K.E., Varella E. Nicolaides D.N. Recent developments in the chemistry and in the biological applications of amidoximes // *Curr. Pharm. Des.* 2008. N 14. P. 1001-1047.
- [5] Patent of the Republic of Kazakhstan No. 32421. Use of *O*-*para*-toluoyl- β -(morpholin-1-yl)propioamidoxime hydrochloride as an antidiabetic agent / Kayukova L.A., Praliev K.D., Dyusembayeva G.T., Gulyaev A.E., Shulgau Z.T., Sergazy Sh.D., Nurgozhin T.S.; publ. 16.10.2017. Bull. № 10 (in Rus.).
- [6] Mashkovsky D.M. Medicines. 15th ed. M.: New Wave, 2015. Vol. 2 (in Rus.).
- [7] Doulou I., Kontogiorgis C., Koumbis A.E., Evgenidou E., Hadjipavlou-Litina D., Fylaktakidou K.C. Synthesis of stable aromatic and heteroaromatic sulfonylamidoximes and evaluation of their antioxidant and lipid peroxidation activity // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. Vol. 80. P. 145-153.
- [8] Fritz Ullmann. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Edition 6. Wiley, 2000.
- [9] Rahal A., Kumar A., Singh V., Yadav B., Tiwari R., Chakraborty S., Dhama K. Oxidative Stress, Prooxidants, and Antioxidants: The Interplay // *BioMed Research International.* 2014. Article ID 761264, 19 p.
- [10] Im S., Nam T.G., Lee S.G., Kim Y.J., Chun O.K., Kim D.-O. Additive antioxidant capacity of vitamin C and tocopherols in combination // *Food Sci. Biotechnol.* 2014. Vol. 23. P. 693-769.

[11] Kawata A., Murakami Y., Suzuki S., Fujisawa S. Anti-inflammatory Activity of β -Carotene, Lycopene and Tri-*n*-butylborane, a Scavenger of Reactive Oxygen Species // *In Vivo*. 2018. Vol. 32, N 2. P. 255-264.

[12] Carocho M., Ferreira I.C.F.R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives // *Food Chem. Toxicol.* 2013. Vol. 51. P. 15–25.

[13] Ozgen S., Kilinc O.K., Selamoglu Z. Antioxidant Activity of Quercetin: A Mechanistic Review // *Turkish Journal of Agriculture – Food Sci. Technol.* 2016. Vol. 4, N 12. P. 1134-1138.

[14] Amić D., Davidović-Amić D., Bešlo D., Trinajstić N. Structure-Radical Scavenging Activity Relationships of Flavonoids // *Croat. Chem. Acta.* 2003. Vol. 76, N 1. P. 55-61.

[15] Baytursynova G.P., Kayukova L.A., Geronikaki A., Praliev K.D., Kenesbekova A.K. Synthesis of *O*-*para*-toluenesulfonyl- β -aminopropioamidoximes // *Chemical Journal of Kazakhstan.* 2016. N 4. P. 114-122 (in Rus.).

[16] Patent of the Republic of Kazakhstan No. 32421. Use of *O*-*para*-toluoyl- β -(morpholin-1-yl)propioamidoxime hydrochloride as an antidiabetic agent / Kayukova L.A., Praliev K.D., Dyusembayeva G.T., Gulyaev A.E., Shulgau Z.T., Sergazy Sh.D., Nurgozhin T.S.; publ. 16.10.2017. Bull. №10.

[17] Kayukova L.A., Praliyev K.D., Murzabek A.B. Synthesis and structure of *O*-arylsulfonyl- β -(morpholin-1-yl)propioamidoximes // *Chemical Journal of Kazakhstan.* 2018. N 3. P. 255-265 (in Rus.).

[18] Kayukova L.A., Poplavskaya I.A., Zamuraeva N.G., Dosanov K.Sh., Dermicheva S.G., Kozhakhmetova K.D. Synthesis of amidoximes of β -aminopropionic acids and their antibacterial activity // *Izv. NAS RK. Ser. Chem.* 1994. № 6. P. 49-53 (in Rus.).

[19] Kayukova L.A., Orzbaeva M.A. Synthesis of β -(thiomorpholin-1-yl) propionitrile and β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoxime; obtaining *O*-aroyl- β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoximes as potential anti-tuberculosis agents // *Izv. NAS RK. Ser. Chem.* 2007. N 5. P. 37-42 (in Rus.).

Резюме

*Л. А. Каюкова, К. Д. Пралиев, А. Б. Мырзабек,
М. F. Esatidou, К. S. Liarasa, А. А. Geronikaki*

β -АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМДЕРДІҢ О-СУЛЬФОАРИЛ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ АНТИОКСИДАНТТЫ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

β -Аминопропиоамидоксимдердің О-сульфоарил туындыларының антиоксидантты белсенділігін анықтау DPPH әдісі бойынша кверцетинді эталон ретінде қолданумен жүргізілді. DPPH радикалын кверцетинмен ингибирлеу пайызы 92.3 %-ға тең. β -(Морфолин-1-ил)пропиоамидоксим туындыларының метокси-, метильді және бром топтары *para*- жағдайда фенолсульфотоптары сәйкесінше 19.31, 11.50 және 10.88 % ингибирленуге алып келеді; осы қатардағы орыналмаспаған фениль сақинасымен және орыналмасқан *para*-нитро қосылыстар 7.68% және 5.73% ингибирленуді көрсетеді. Ингибирленудің 2.38% және 3.70% минимальды көрсеткішін О-тозилат β -(тиоморфолин-1-ил)пропиоамидоксим және *O*-*para*-хлорофенилсульфо- β -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксим көрсетті. О-Тозилат β -(пиперидин-1-ил)пропиоамидоксим ингибирленуді көрсетпеді.

Түйін сөздер: антиоксиданттар, антиоксиданттық белсенділік, β -аминопропиоамидоксимдердің сульфотуындылары.

Резюме

*Л. А. Каюкова, К. Д. Пралиев, А. Б. Мырзабек,
М. F. Esatidou, K. S. Liarasa, A. A. Geronikaki*

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ
О-СУЛЬФОАРИЛПРОИЗВОДНЫХ β -АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМОВ**

Определение антиоксидантной активности О-сульфоарилпроизводных β -аминопропиоамидоксимов выполнено по методу DPPH с использованием в качестве эталона кверцетина. Процент ингибирования DPPH радикала кверцетином составляет 92.3 %. Производные β -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксима с метокси-, метильной и бромогруппой в *para*-положении фенилсульфогруппы приводят соответственно к 19.31, 11.50 и 10.88 % ингибирования; соединения этого ряда с незамещенным фенильным кольцом и *para*-нитрозаместителем демонстрируют ингибирование в 7.68% и 5.73%. Минимальное ингибирование в 2.38% и 3.70% проявили О-тозилат β -(тиоморфолин-1-ил)пропиоамидоксима и О-*para*-хлорофенилсульфо- β -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксим. О-Тозилат β -(пиперидин-1-ил)пропиоамидоксима не показал ингибирования.

Ключевые слова: антиоксиданты, антиоксидантная активность, сульфопроизводные β -аминопропиоамидоксимов.

T. V. KHARLAMOVA

JSC «A. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan

**"GREEN" DIRECTIONS MICROWAVE EXTRACTION
IN CHEMISTRY OF NATURAL COMPOUNDS
Report 1. Methods for assessing the environmental
performance of analytical procedures**

Abstract. Over the past decades, areas related to the improvement of complex processing of vegetable raw materials and the creation of highly efficient methods for the isolation of biologically active substances (BAS), one of the approaches of which is microwave extraction (microwave-assisted extraction (MAE)), have received intensive development. At present, microwave extraction is one of the areas of analytical "green" chemistry, which quickly gained the position of one of the most effective methods for isolating compounds. The tendency of its development is the development and introduction of innovative approaches to reduce or eliminate the use of hazardous and toxic chemicals that comply with the principles of "green chemistry". To properly measure the effects of chemical processes on the environment, their special assessment is necessary. The review examines a variety of methods used to assess environmental friendliness, developed metrics of green analytical chemistry, including the NEMI labeling and Eco-Scale analytical. The question of assessing the environmental performance of analytical procedures for the microwave extraction of natural compounds is considered.

Keywords: natural compounds, microwave extraction, environmental assessment methods.

Introduction. Microwave extraction is currently one of the areas of analytical chemistry, which quickly gained the position of one of the most effective and modern methods to increase the efficiency of extraction of biologically active compounds from vegetable raw materials. Over the past decades, MAE methods have been investigated and implemented that allow to carry out the process with power, pressure, temperature control, as well as new modified microwave extraction methods that combine extraction with ultrasonic treatment, allow MAE without the use of organic solvents and other technologies. The tendency of its development is the development and introduction of innovative approaches to reduce or eliminate the use of hazardous and toxic chemicals that comply with the principles of "green chemistry" [1-5].

Green chemistry approaches are based on using cleaner and less polluting processes, reducing or completely eliminating the use of hazardous chemicals, preventing pollution at the initial stages of process planning and responsibility for the products produced [6]. Most efforts to make chemical processes more environmentally friendly emphasize the need for safer, less toxic, and more benign solvents, or the elimination of solvents, as well as a reduction in the use of reagents and auxiliaries. Other actions include reducing energy consumption

through the use of milder conditions, preference for substrates based on renewable sources.

One of the problems in "green" chemistry is the assessment of environmental friendliness of chemical processes. It is well known that processes that cannot be measured cannot be controlled. Control in "green" chemistry should be understood as the ability to choose the most "green" option. Currently, when assessing the impact of chemical processes on the environment, various factors are used. The purpose of this article is to examine the various approaches to assessing the environmental performance of analytical procedures at MAE.

Green Analytical Chemistry has its own achievements in measuring environmental impact. The analytical process differs from industrial processes mainly in scale. Unlike industrial emissions, analytical processes cause diffuse pollution. On the one hand, emissions from analytical laboratories are low, but on the other hand, they are more dispersed than industrial emissions, which makes them more difficult to control.

There are only a few published and universal methods for assessing the environmental performance of analytical procedures [7]. To assess the environmental profile of the analytical methodology, various environmental impact assessment systems have been developed, for example, the National Environment Methods Index (NEMI) [8], Eco-Scale [9,10], Rayne and Driver profile [11]. In the case of microwave extraction, the environmental assessment can be considered on the basis of the use of hazardous reagents, the amount of waste, safety, energy consumption and environmental impact.

The first of these is the National Environment Methods Index (NEMI) [7, 8]. First released in 2002, the National Environmental Method Index (NEMI) (www.nemi.gov/) is a searchable database of environmental methods, protocols, statistical and analytical methods and procedures that allows scientists and managers to find and compare at all stages of the monitoring process, which results in a very easy-to-read pictograph showing whether hazardous and corrosive reagents are used or the procedure generates a significant amount of waste.

Pictograms NEMI is a circle consisting of four fields. Each field reflects different aspects of the analytical methodology and is filled with green if certain requirements are met. The first requirement is that none of the chemicals are on the list of persistent, bioaccumulative and toxic chemicals. The second of the requirements is that none of the chemicals in the applicable procedure are listed in the D, F, P or U hazardous waste lists (Resource Conservation and Recovery Act (RCRAs)) (<https://www.epa.gov/>). The third requirement is that the pH of the sample is in the range of 2–12 to avoid severe corrosion during the entire analytical process. The fourth and final requirement is that less than 50 g of waste is produced during the procedure.

If the above requirements are met, the corresponding part of the NEMI icon is colored green. An example of the NEMI icon is shown in figure 1.

Evaluation of an analytical procedure using NEMI is problematic, as it involves an excessive search for each reagent used, which must be present in lists with toxic, dangerous or persistent chemicals.

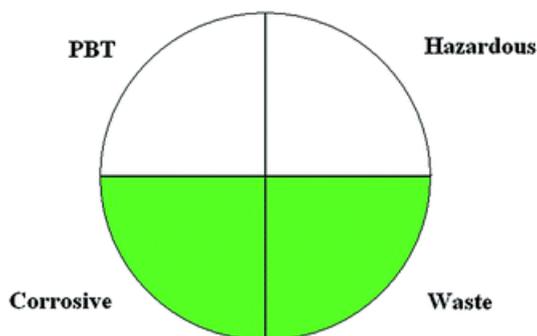


Figure 1 – The example of the assessment score with the NEMI procedure

Thus, table 1 presents some examples of the use of the NEMI icon in MAE. The main advantage of NEMI as an environmental assessment tool is that it is easy to read and obtain general information about the environmental impact of the procedure. The two main disadvantages of NEMI marking are that the information obtained is fairly general, and filling in the NEMI character is time consuming. The symbol indicates that each threat is below or above a certain value and cannot be considered to be semiquantitative. The second drawback is associated with the tedious preparation of the symbol, especially if the procedure uses a lot of non-standard chemicals. Improvement of the NEMI icon has been proposed by De la Guardia M. and Armenta S. [24]. These authors proposed that each of the fields be colored using a three-color scale – red for a non-environmentally friendly analysis, yellow for a moderate, and green for an environmentally friendly analysis. This modification makes the assessment of the NEMI procedure more visual.

The second assessment procedure is an analytical eco-scale [9,10]. It includes more environmental impact assessment parameters than in the case of the NEMI exhibition sites. The eco-scale assessment procedure is based on penalty points deducted from 100 points. Penalty points are given for each type of reagent and the amount that can cause environmental problems, hazards associated with the use of chemicals, high energy consumption, occupational hazards and the way in which analytical waste is treated (and, more importantly, their absence). A summary of the procedural penalties is presented in table 2. The final result of the analytical eco-scale is a number that differs from 100 (“perfect green analysis”) in the number of penalty points. The closer the value is to 100, the “greener” the analysis will be [25].

Penalty points for each reagent are calculated by multiplying the hazard quantity of the pictogram by the degree of danger (‘warning’ multiplying by 1 and ‘danger’ multiplying by 2). Since hazard pictograms are placed on reagent containers, the hazards associated with their use are easily calculated.

Examples of the calculation of penalty points for used reagents are presented in table 3.

Table 1 – Examples of the use of microwaves for more environmentally friendly extraction and its NEMI profile

| Extractions method | Solvent | Raw material | Analyzed derivatives | Extraction | NEMI profile | Ref. |
|--|--|--------------------------|----------------------|--|--|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| MAE | Water | Medicinal Herb | Metabolites | 0.5 g of sample 20 mL ultra-pure water T=100 °C, t=20 min, 600 W |  | 12 |
| MWE, Microwave assisted water extraction | Water | Green tea | Polyphenols | 6.0 g of sample 120 mL water T=80-100 °C, t=60 min, 600 W |  | 13 |
| MAAEE, Microwave assisted aqueous enzymatic extraction | Enzyme mixture: cellulose, proteinase, pectinase (1:1:1 w/w/w) | Isatis indigo-tica seeds | Oil | 140 mL of water at pH 5 (adjusted with citric acid) Enzyme concentration 1.82% w/w 20 g of sample, T=43 °C, t=83 min, 375 W |  | 14 |
| Microwave assisted micellar extraction | Nonionic surfactant | Medicinal plants | Alkaloids | 2 g of sample 40 mL of 5 % v/v acidified Genapol X-080 (Oligoethylene glycol monoalkyl ether) T=100 °C, t=10 min |  | 15 |
| Ionic liquid-based ultrasonic /microwave-assisted extraction | Ionic liquid (IL) | Rhubarb | Anthraquinones | 1 g of sample, 15 mL 80 % v/v ethanol 2.0 M [C ₄ MIM][Br] T=120 °C, t=6 min, 1200 W |  | 16 |

Continuation table 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--|--------------------------------------|----------------------------|------------------------|---|--|----|
| Ionic liquids-based microwave-assisted environmentally friendly extraction | IL | Medicinal plants | Alkaloids | 1 g of sample, 12 mL IL 0.8 M [C ₈ MIM][Br] MAE at atmospheric pressure T=2 h soaking time, t=8 min, 385 W |  | 17 |
| Microwave-assisted ionic liquid extraction | IL | Medicinal plants | Polyphenolic compounds | 1 g of sample 20 mL of ILs ([C ₄ MIM] ₂ [SO ₄] and other ILs) T=70 °C, t=10 min |  | 18 |
| MAE | IL | Ligusticum chuanxiong Hort | Lactones | 0.5 g sample 5 mL ILs, N,N-dimethyl-N-(2-hydroxyethoxyethyl)ammonium propionate (DMHEEP) and N,N-dimethyl(cyanoethyl)ammonium propionate (DMCEAP) T=160 °C, t=1-5 min |  | 19 |
| MAE | Deep eutectic solvents | Camellia sinensis leaves | Catechins | 1 g sample 35 mL of Choline chloride and lactic acid T=66 °C, t=8 min |  | 20 |
| MAE | Deep eutectic solvents | Grape skin | Plant phenolics | 0.1 g of sample DES: Choline chloride: oxalic acid (ChOa, 1:1) T=50-90 °C, t=5-90 min |  | 21 |
| MAE | Deep eutectic solvents | Radix Scutellariae | Flavonoids | 2 g sample 30 mL of solvents (60% ethanol and NADESS) T= 55 °C, t=10 min, 500 W |  | 22 |
| MAE | Polyols-based deep eutectic solvents | Pyrola incarnata Fisch. | Phenolic compounds | 1 g sample 30% of water in ChCl/1,4-Butanediol (1/4) T=70 °C, t= 20 min and liq./solid ratio 10 mL/g |  | 23 |

Table 2 – Penalty points applied for the calculation of final analytical Eco-Scale score [25]

| | Sub-Total Panalty Points | Total Panalty Points |
|--|---|--|
| Amount | Reagents | Amount Panalty Points × Hazard Panalty Points |
| | < 10 mL (<10 g) 1 | |
| | 10-100 mL (10-100 g) 2 | |
| > 100 mL (>100 g) 3 | | |
| Hazard | None 0 | |
| | Less severe hasard 1 | |
| | More severe hasard 2 | |
| Energy | Instruments | |
| | < 0.1 kWh per sample 0 | |
| | < 1.5 kWh per sample 1 | |
| | > 1.5 kWh per sample 2 | |
| Occupational hazard | Hermetization of analytical process 0 | |
| | Emission of vapors to the atmosphere 3 | |
| Waste | None 0 | |
| | < 1 mL (< 1 g) 1 | |
| | 1-10 mL (1-10 g) 3 | |
| | > 10 mL (>10 g) 5 | |
| | Recycling 0 | |
| | Degradation 1 | |
| | Passivation 2 | |
| | No treatment 3 | |

Table 3 – Solvents, its pictograms and penalty points

| Solvents | Pictograms | Signal | Penalty points |
|-----------------|------------|---------|----------------|
| dichloromethane | | warning | 2 |
| chloroform | | danger | 2 |
| acetonitrile | | danger | 4 |
| acetonitrile | | danger | 4 |
| acetone | | danger | 4 |
| ethyl acetate | | danger | 4 |
| isopropanol | | danger | 4 |
| diethyl ether | | danger | 4 |
| benzene | | danger | 6 |
| methanol | | danger | 6 |
| toluene | | danger | 6 |
| isooctane | | danger | 8 |
| hexane | | danger | 8 |

The advantages of the analytical eco-scale include the ease of calculating points, the ease of comparing analytical procedures and the inclusion of various aspects of environmental impact. On the other hand, there is no information on the structure of hazards. The result of the Eco-Scale calculation does not indicate the reasons for the environmental impact of the used solvents and other reagents, production risk or generation of waste. Compared to the NEMI label, the analytical eco-scale provides information on the environmental impact in more quantitative terms.

Raynie D., Driver J.L. [9] proposed a new tool for evaluating chemical methods related to green chemistry. The assessment classifies potential risks in five categories – health, safety, energy, environment, and waste – depending on toxicity, bioaccumulation, reactivity, waste generation, corrosivity, safety, energy consumption, and related factors. This is shown schematically in figure 2.

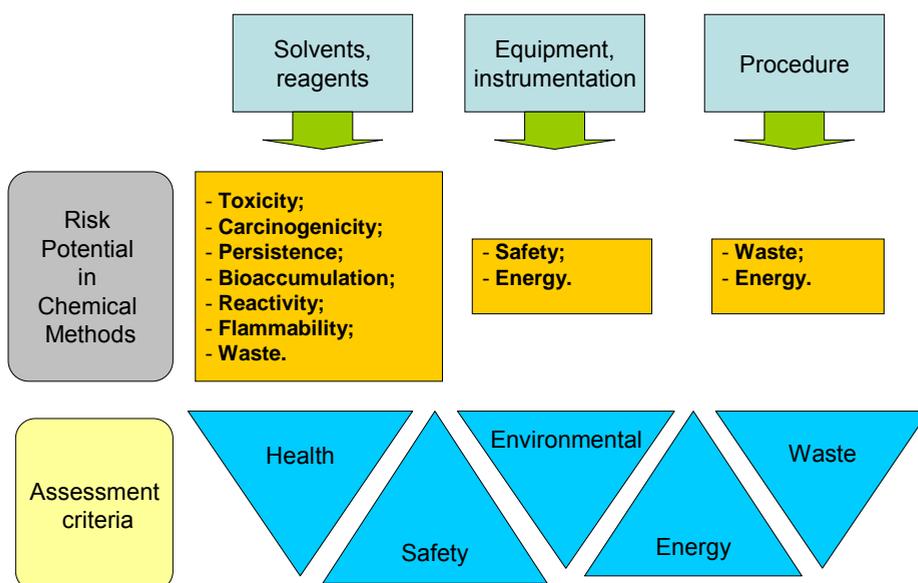


Figure 2 – Classification of potential risks and evaluation criteria in model Raynie D., Driver J.L. [9]

Chemical methods receive 1-3 points for each attribute, using readily available chemical data. A visual representation of the assessment tool allows individual researchers to independently evaluate conflicting green criteria.

For example, if a method produces little waste, but the waste is very toxic, individual flexibility allows you to compare the method with another, which generates large quantities of less hazardous waste. Therefore, this assessment tool is most valuable when comparing procedures.

The resulting assessment criteria icon in the Raynie D. model, Driver J.L. presented in figure 3 [9].

Green Assessment Profile

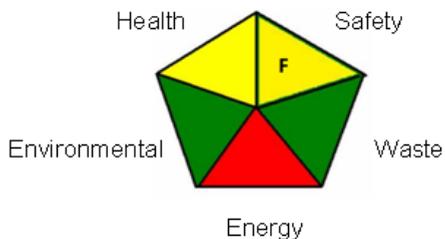


Figure 3 – Evaluation Criteria in the model of Raynie D. and Driver J.L. [9]

Acknowledgements. *The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan on the program № BR05234667/PCF «Physicochemical bases of creation of inorganic, organic, polymer compounds, systems and materials with the pre-set properties» and on the project «The search for new medicinal substances on the basis of available synthetic analogues of natural derivatives of anthraquinone» (IRN: AP05131788).*

REFERENCES

- [1] Anastas P. T., Warner J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press: New York, 1998.
- [2] Sheldon R.A. Fundamentals of green chemistry: Efficiency in reaction design // Chemical Society Reviews. 2012. Vol. 41, N 4. P. 1437-1451.
- [3] Armenta S., Esteve-Turrillas F.A., Garrigues S., Guardia M. Chapter One: Green Analytical Chemistry: The Role of Green Extraction Techniques.// Comprehensive Analytical Chemistry. 2017. Vol. 76. P. 1-25.
- [4] Tobiszewski M., Namieśnik J. Greener organic solvents in analytical chemistry // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2017. Vol. 5. P. 1-4
- [5] Armenta S., Garrigues S., Guardia M. The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2015. Vol. 71. P. 2-8.
- [6] Bourne R.A., Poliakoff M. Green chemistry: what is the way forward? // Mendeleev Communication. 2011. Vol. 21, Issue 5. P. 235-238
- [7] Tobiszewski M. Metrics for green analytical chemistry // Anal. Methods. 2016. Vol. 8. P. 2993-2999.
- [8] Keith L.H., Gron L.U., Young J.L. Green analytical methodologies // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2695-2708.
- [9] Gałuszka A., Konieczka P., Migaszewski Z.M., Konieczka P., Namieśnik J. Analytical eco-scale for assessing the greenness of analytical procedures // TrAC Trends Anal. Chem. 2012. Vol. 37. P. 61-72.
- [10] Aken K.V., Strekowski L., Patiny L. Ecoscale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters // Beilstein J. Org Chem. 2006. Vol. 2. P. 1-7

[11] Raynie D., Driver J.L. Green Assessment of Chemical Methods // 13th Annual Green Conference. June 23-25, 2009, College Park, Maryland, USA. Available from URL: <http://acs.confex.com/acs/green09/recordingredirect.cgi/id/457>. (Accessed 18.03.19).

[12] Tan S.N., Yong J.W.H., Teo C.C., Ge L., Chan Y.W., Hew C.S. Determination of metabolites in *Uncaria sinensis* by HPLC and GC-MS after green solvent microwave-assisted extraction // *Talanta*. 2011. Vol. 83. P. 891-898.

[13] Nkhili E., Tomao V., El Hajji H., El Boustani E.-S., Chemat F., Dangles O. Microwave assisted water extraction of green tea polyphenols // *Phytochem. Anal.* 2009. Vol. 20. P. 408-415.

[14] Gai Q.-Y., Jiao J., Mu P.-S., Wang W., Luo M., Li C.-Y. Microwave-assisted aqueous enzymatic extraction of oil from *Isatis indigotica* seeds and its evaluation of physicochemical properties, fatty acid compositions and antioxidant activities // *Ind. Crops Prod.* 2013. Vol. 45. P. 303-311.

[15] Sun C., Liu H. Application of non-ionic surfactant in the microwave-assisted extraction of alkaloids from *Rhizoma Coptidis* // *Anal. Chim. Acta.* 2008. Vol. 612. P. 160-164.

[16] Lu C., Wang H., Lv W., Ma C., Xu P., Zhu J. Ionic liquid-based ultrasonic/microwave-assisted extraction combined with UPLC for the determination of anthraquinones in rhubarb // *Chromatographia*. 2011. Vol. 74. P. 139-144.

[17] Wang S., Yang L., Zu Y., Zhao C., Sun X., Zhang L. Design and performance evaluation of ionic-liquids-based microwave-assisted environmentally friendly extraction technique for camptothecin and 10-hydroxycamptothecin from *Samara* of *Camptotheca acuminata* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50. P. 13620-13627.

[18] Du F.-Y., Xiao X.-H., Luo X.-J., Li G.-K. Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of polyphenolic compounds from medicinal plants // *Talanta*. 2009. Vol. 78. P. 1177-1184.

[19] Yansheng C., Zhida Z., Changping L., Qingshan L., Peifang Y., Welz-Biermann U. Microwave-assisted extraction of lactones from *Ligusticum chuanxiong* Hort. using protic ionic liquids // *Green Chem.* 2011. Vol. 13. P. 666-670.

[20] Li J., Han Z., Zou Y., Yu B. Efficient extraction of major catechins in *Camellia sinensis* leaves using green choline chloride-based deep eutectic solvents // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 93937-93944.

[21] Cvjetko Bubalo M., Curko N., Tomašević M., Kovačević Ganić K., Radojčić Redovniković I. Green extraction of grape skin phenolics by using deep eutectic solvents // *Food Chem.* 2016. Vol. 200. P. 159-166.

[22] Wei Z.-F., Wang X.-Q., Peng X., Wang W., Zhao C.-J., Zu Y.-G., et al., Fast and green extraction and separation of main bioactive flavonoids from *Radix Scutellariae* // *Ind. Crops Prod.* 2015. Vol. 63. P. 175-181.

[23] Yao X.-H., Zhang D.-Y., Duan M.-H., Cui Q., Xu W.-J., Luo M., et al., Preparation and determination of phenolic compounds from *Pyrola incarnata* Fisch. with a green polyols based-deep eutectic solvent // *Sep. Purif. Technol.* 2015. Vol. 149. P. 116-123.

[24] De la Guardia M., Armenta S. *Green Analytical Chemistry: Theory and Practise*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011.

[25] Tobiszewski M., Marć M., Gałuszka A., Namieśnik J. *Green Chemistry Metrics with Special Reference to Green Analytical Chemistry* // *Molecules*. 2015. Vol. 20. P. 10928-10946; doi:10.3390/molecules200610928

Резюме

Т. В. Харламова

ТАБИҒИ ҚОСЫЛЫСТАР ХИМИЯСЫНДАҒЫ
МИКРОТОЛҚЫНДЫ ЭКСТРАКЦИЯЛАУДЫҢ
«ЖАСЫЛ» БАҒЫТТОРЫ

1-ші хабарлама. Аналитикалық процедурлардың
экологиялығын бағалау әдістері

Шолуда қолданылып жүрген экологиялығын бағалау, NEMІ маркірлеу және Eco-Scale аналиттеу әдістері қарастарылған. Табиғи қосылыстарды микротолқынды экстракциялаудың аналитикалық процедурлардың экологиялығын бағалау мәселері қарастырылған

Түйін сөздер: табиғи қосылыстар, микротолқынды экстракция, экологиялығын бағалау әдістері.

Резюме

Т. В. Харламова

«ЗЕЛЕНЬЕ» НАПРАВЛЕНИЯ
МИКРОВОЛНОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ
В ХИМИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение 1. Методы оценки экологичности аналитических процедур

В обзоре рассматриваются методы, используемые для оценки экологичности, включая маркировку NEMІ и аналитическую Eco-Scale. Рассмотрен вопрос оценки экологичности аналитических процедур при микроволновой экстракции природных соединений.

Ключевые слова: природные соединения, микроволновая экстракция, методы оценки экологичности.

А. Н. ДЮРЯГИНА, К. А. ОСТРОВНОЙ, Т. Р. НАКИЕВ, К. Р. САЛИХОВА

РГП на ПХВ Северо-Казахстанский государственный университет
им. М.Козыбаева, Петропавловск, Республика Казахстан

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПИГМЕНТОВ НА АГРЕГАТИВНУЮ И СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АЛКИДНО-УРЕТАНОВЫХ СУСПЕНЗИЙ

Аннотация. Изучено влияние аминопроизводного на седиментационную и агрегативную устойчивость частиц пигментированного диоксида титана и органического красного в алкидно-уретановом пленкообразующем. Установлено, что органическое аминопроизводное в уайт-спирите является поверхностно-активным веществом в ограниченной области концентраций ($C \leq 0,4$ г/дм³). Независимо от типа используемого пигмента, адсорбция ПАВ (в области Генри) возрастает пропорционально концентрации аминопроизводного. Рассчитанные значения энергии активации указывают на хемосорбционное закрепление молекул ТЕЛАЗ на поверхности диоксида титана и органического красного. Установлено, что совместное влияние пленкообразующего ($C_{пл} = 30\%$) и ПАВ ($C_{ПАВ} = 0,001$ моль/дм³) приводит к интенсификации процессов дезагрегации твердофазных частиц диоксида титана. Отмечено отсутствие изменения фракционного состава твердофазных частиц органического красного в присутствии пленкообразующего и ПАВ. Доказано, что максимальный стабилизирующий эффект аминопроизводного (минимум скорости) в суспензиях без пленкообразующего приходится на концентрацию 0,002 моль/дм³. В области повышенных содержаний пленкообразующего ($C_{пл} \geq 30\%$) различия в седиментационной устойчивости суспензий с диоксидом титана и с органическим красным нивелируются. Установлено, что в суспензиях диоксида титана аминопроизводное характеризуется одновременно диспергирующим и стабилизирующим действием, а в суспензиях органического красного – стабилизирующим.

Ключевые слова: диспергирование, седиментационная устойчивость, органический пигмент, неорганический пигмент, поверхностно-активные вещества, среднестатистический диаметр, адсорбция, удельная вязкость

Введение. В современной практике получения пигментированных лакокрасочных материалов используют порошкообразные органические и неорганические пигменты. Несмотря на высокую степень помола пигментов, при их совмещении с пленкообразующим, в лакокрасочных композициях появляются пигментные агломераты. Необходимо отметить, что образование агломератов в результате коагуляции большого количества мелких частиц является самопроизвольным процессом, так как приводит к снижению поверхностной энергии. Однако этот процесс сильно зависит от соотношения полярности пленкообразующего и поверхности твердофазных частиц. В том случае, когда отсутствует большая разница между полярностью среды и полярностью твердой частицы, на их поверхности образуются упругие сольватные оболочки, создающие энергетический барьер

для их соединения в крупные агрегаты. В случае несмачивания твердофазных частиц дисперсионной средой такой барьер отсутствует. Применение модификаторов диспергирующего и стабилизирующего действия в составе лакокрасочных композиций может изменить поверхность пигментов и устранить эффект агломерации.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния природы пигментов на агрегативную и седиментационную устойчивость алкидно-уретановых суспензий

В качестве объектов исследования определены: органическое аминокпроизводное ТЕЛАЗ (ТУ 2461-060-27991970-02), растворитель – уайт-спирит (ГОСТ 3134-78), алкидно-уретановый лак «Уралкид» (ТУ 2311-023-45822449-2002), пигменты: диоксид титана (ГОСТ 9804-84) и органический красный 2С (ГОСТ 7195-75).

Методы исследования. Комплекс физико-химических исследований включал определение:

- поверхностного натяжения исследуемых растворов методом наибольшего давления пузырьков воздуха на приборе Ребиндера [1];
- вязкости растворов методом капиллярной вискозиметрии [2];
- скорости осаждения частиц пигмента пипеточным методом [3];
- фракционного состава, среднестатистического диаметра методом компьютерно-оптической микроскопии [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхностно-активный эффект исследуемого аминокпроизводного на межфазной границе «жидкость-воздух» в растворах ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}: 0 \div 3,12 \text{ г/дм}^3$) определяли при различных температурных режимах (293-313 К).

Изотерма поверхностного натяжения растворов аминокпроизводного в уайт-спирите на границе с воздухом (рисунок 1) отчетливо отражает динамику изменения удельной поверхностной энергии (σ).

При $T = 293 \text{ К}$ можно выделить две области концентраций, позволяющих разграничить аминокпроизводное по поверхностной активности. В области малых концентраций (нисходящий участок изотермы) при увеличении концентрации ТЕЛАЗ от 0 до $0,2 \text{ г/дм}^3$ поверхностное натяжение уменьшилось на $2,8 \text{ мДж/м}^2$ и составило $24,33 \text{ мДж/м}^2$. Дальнейшее концентрирование аминокпроизводного (свыше $0,4 \text{ г/дм}^3$) способствовало формированию ассоциатов и, как следствие, сопровождалось неизменностью значений σ .

На перестройку системы от истинных растворов ПАВ к системе, в которой молекулы ПАВ агрегируются в виде обратных мицелл, указывает отклонение от прямолинейной зависимости удельной вязкости $\eta_{\text{уд}}$ (рисунок 2а) и оптической плотности D в точке критической концентрации мицеллообразования (рисунок 2б).

При повышении температуры наблюдается незначительное ухудшение поверхностной активности ТЕЛАЗ (рисунок 3); в сравнении с растворами

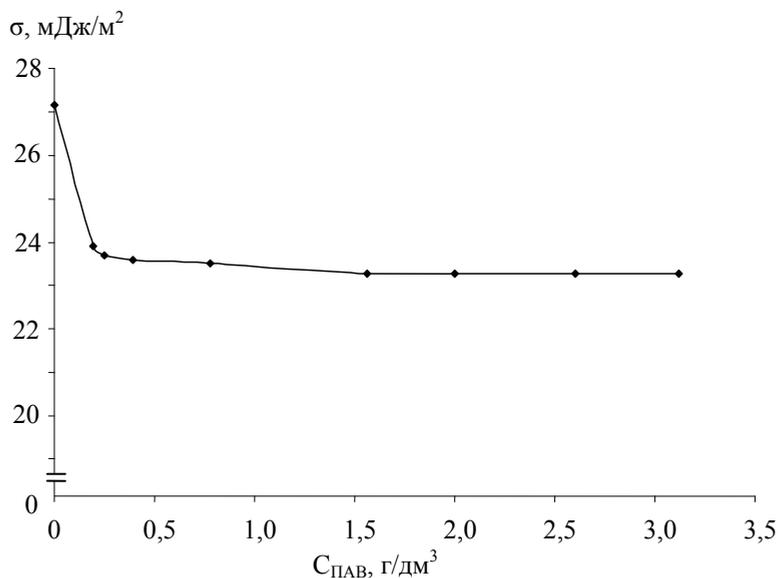


Рисунок 1 – Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ в уайт-спирите на границе раздела с воздухом $T = 293$ К

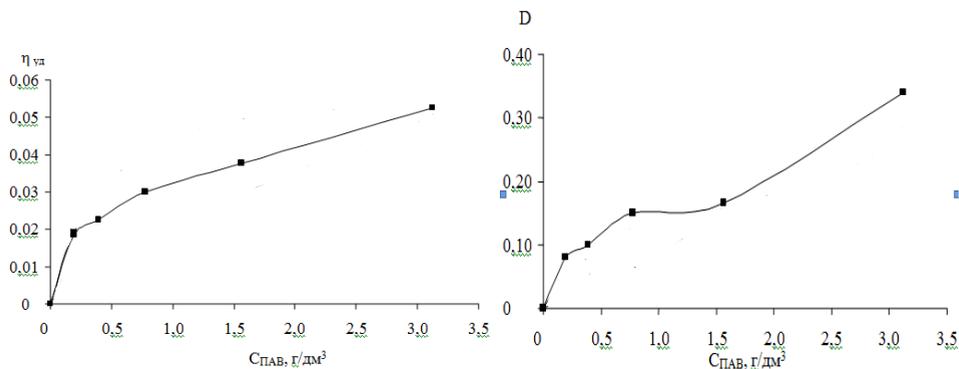


Рисунок 2 – Зависимость удельной вязкости (а) и оптической плотности (б) растворов от концентрации ПАВ

при $T = 293$ К убыль значений поверхностной активности $G = (-d\Gamma/dc)_{c \rightarrow 0}$, составила 1,59 ($T = 303$ К) и 5,84 Дж·м/моль ($T = 313$ К).

Таким образом, по результатам физико-химического комплекса исследований объемно-поверхностных свойств растворов аминокпроизводного в уайт-спирите можно заключить:

- органическое аминокпроизводное в уайт-спирите является поверхностно-активным веществом в ограниченной области концентраций ($C \leq 0,4$ г/дм³);
- в области повышенных концентраций ($C > 0,4$ г/дм³) аминокпроизводное проявляет склонность к процессам агрегации, которая сохраняется в исследованной области температур.

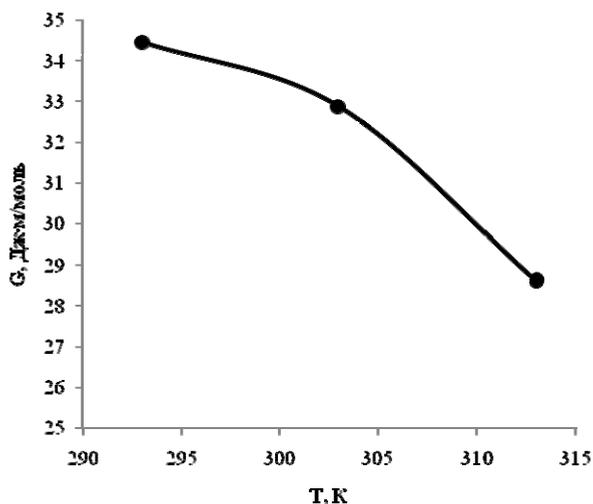


Рисунок 3 – Показатели поверхностной активности ПАВ от изменения температуры

Для оценки поверхностной активности аминопроизводного на межфазной границе «жидкость-твердое» исследовали влияние расходов ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}$, моль/дм³: 0÷0,004) и температуры (T , К: 273÷313). Все опыты проводили в термостатируемом режиме при постоянном перемешивании и фиксированной массе пигментов ($m = 0,16$ г). Продолжительность опытов во всех случаях составила 65 мин, что по данным предварительных исследований оказалось достаточным для достижения равновесных состояний (рисунок 4б).

По завершении опытов составляющие суспензии разделяли центрифугированием. Контроль за развитием процесса адсорбции осуществляли измерением поверхностного натяжения жидкой фазы на приборе Ребиндера. Количество проадсорбированного ПАВ ($\Gamma_{\text{уд}}$, моль/г пигмента) определяли по предварительно полученной калибровочной кривой $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$. Экспериментальные данные по влиянию режимных параметров на показатели адсорбции представлены на рисунке 4.

Анализ частных зависимостей показывает, что независимо от типа используемого пигмента, адсорбция аминопроизводного (в области Генри) возрастает пропорционально концентрации ПАВ.

Зависимости аппроксимировали выражениями (1) для диоксида титана и (2) для органического красного:

$$\Gamma_1 = 1,397 \cdot C_{\text{ПАВ}} \quad (1)$$

$$\Gamma_2 = 0,127 \cdot C_{\text{ПАВ}} \quad (2)$$

Из сопоставления адсорбционной емкости пигментов, определяемой соотношением $d\Gamma/dC_{\text{ПАВ}}$, можно заключить, что этот показатель у диоксида титана ориентировочно в 11 раз выше, чем у органического красного.

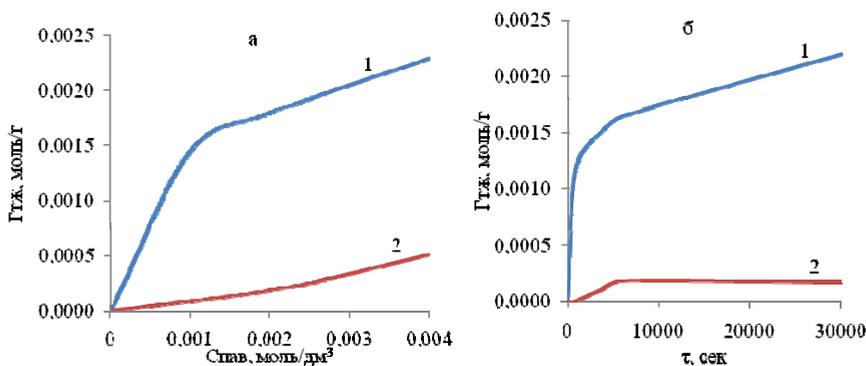


Рисунок 4 – Зависимость величины адсорбции от концентрации ТЕЛАЗ (а) и продолжительности выдержки суспензии (б)
1 – диоксид титана, 2 – органический красный
а: $T = 298 \text{ K}$, $\tau = 65 \text{ мин}$; б: $T = 298 \text{ K}$, $C_{\text{пав}} = 0,002 \text{ моль/дм}^3$

Для оценки механизма адсорбции, на основе полученных частных зависимостей показателя адсорбции от температуры, рассчитаны соответствующие энергетические характеристики процессов: $E_a = - \text{tg}\beta \cdot R$.

Судя по значениям энергии активации ($>10 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}$), закрепление молекул ТЕЛАЗ на поверхности диоксида титана ($E_a = 43,2 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}$) и органическом красном ($E_a = 117 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}$) происходят хемосорбционно [5].

Таким образом, в соответствии с классификацией Ребиндера [6] по физико-химическому воздействию на межфазные границы «жидкость-газ» и «твердое-жидкость» аминопроизводное ТЕЛАЗ можно отнести к поверхностно-активным веществам диспергирующего и стабилизирующего действий, что и предопределило дальнейшие исследования агрегативной и седиментационной устойчивости изучаемых суспензий.

В качестве основных показателей агрегативной устойчивости органосуспензий использовали среднестатистический диаметр (d , мкм) и фракционный состав (P , %).

На рисунке 5 представлен фракционный состав суспензий диоксида титана и органического красного в отсутствие ПАВ.

Отличительной особенностью суспензий диоксида титана является наличие высокого содержания фракций ($P = 78\%$) размером свыше 44 мкм. В то время как для органического красного содержание фракций такого же размера составило 40%.

Изначально (в отсутствие ПАВ) суспензии органического красного характеризуются твердофазными частицами меньшего размера ($d = 5,33 \text{ мкм}$), чем суспензии диоксида титана ($d = 7,74 \text{ мкм}$).

Вводимый ПАВ, адсорбируясь на поверхности пигментов, способствует разрушению крупных агрегатов на более мелкие. Так, относительно базового варианта ($C_{\text{ПАВ}} = 0 \text{ моль/дм}^3$), для обоих пигментов по мере увеличения

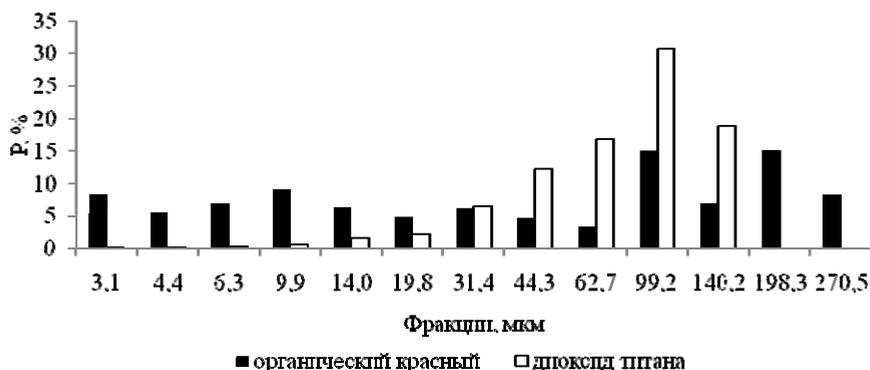


Рисунок 5 – Распределение частиц пигментов по крупности

Таблица 1 – Результаты компьютерно-микрооптического анализа систем «растворитель – пигмент – ПАВ»

| $C_{\text{ПАВ}} \cdot 10^{-3}$, моль/дм ³ | Органический красный | | Диоксид титана | |
|--|--------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| | $d_{\text{ср}}$, мкм | P, % (фракции до 8,4 мкм) | $d_{\text{ср}}$, мкм | P, % (фракции до 8,4 мкм) |
| 0 | 5,33 | 41 | 7,74 | 23 |
| 1 | 4,57 | 59 | 4,66 | 46 |
| 2 | 3,89 | 73 | 4,68 | 46 |
| 4 | 3,45 | 79 | 5,10 | 49 |

концентрации ТЕЛАЗ вплоть до $4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ диаметр частиц уменьшается в 1,5 раза и составляет 3,45 и 5,1 мкм соответственно для органического красного и диоксида титана (таблица 1).

Результаты исследования закономерности развития процессов дезагрегации диоксида титана и органического красного в системе «пленкообразующее-растворитель-пигмент-ПАВ» представлены в таблице 2.

Добавление пленкообразующего в модифицированную лакокрасочную композицию дополнительно стимулирует процессы дезагрегации диоксида титана и органического красного. Так, в системах без ПАВ увеличение содержания пленкообразующего от 10 и 30% среднестатистический диаметр частиц диоксида титана уменьшился на 24%, а содержание мелких фракций увеличилось на 12%.

По мере увеличения концентрации ПАВ в количестве до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в системе с концентрацией пленкообразующего 10 и 30% относительно базового варианта наблюдается повышение содержания мелких фракций ориентировочно на 4–7% (таблица 2). Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ влечет за собой вторичную агрегацию частиц, в результате которой повышается диаметр частиц, и, как следствие уменьшается содержание мелких фракций.

Таблица 2 – Результаты компьютерно-микрооптического анализа систем
«растворитель – пленкообразующее – пигмент – ПАВ»)

| $C_{\text{ПАВ}} \cdot 10^{-3}$, моль/дм ³ | Диоксид титана | | | | Органический красный | | | |
|--|--------------------------|------|------------------------------|-----|--------------------------|------|------------------------------|-----|
| | $d_{\text{ср}}$, мкм | | P, % (фракции до 8,4 мкм) | | $d_{\text{ср}}$, мкм | | P, % (фракции до 8,4 мкм) | |
| | 10% | 30% | 10% | 30% | 10% | 30% | 10% | 30% |
| 0 | 5,73 | 4,35 | 46 | 58 | 4,56 | 4,30 | 63 | 72 |
| 1 | 4,30 | 3,26 | 50 | 63 | 5,09 | 4,73 | 62 | 68 |
| 2 | 4,19 | 3,18 | 51 | 65 | 4,20 | 3,87 | 62 | 83 |
| 4 | 4,42 | 3,35 | 52 | 66 | 4,57 | 4,01 | 46 | 71 |

В случае систем, содержащих в своем составе органический красный, по мере увеличения концентрации ПАВ фиксировали незначительное повышение среднестатистического диаметра частиц (на 0,1–0,3 мкм).

Это объясняется с позиции правила уравнивания полярностей Ребиндера – полярность ПАВ должна быть промежуточной между полярностью среды и адсорбента: $\epsilon_{\text{среды}} < \epsilon_{\text{ПАВ}} < \epsilon_{\text{TiO}_2}$, только тогда данное вещество будет поверхностно-активным. В соответствии с этим неравенством, вещество тем более поверхностно-активно, чем больше разность между полярностью среды и полярностью твердой частицы. Если полярность диоксида титана и полярность ПАВ в системе не меняется, являются константами, то $\epsilon_{\text{среды}}$ путем введения в систему неполярного растворителя значительно изменяется.

Добавление растворителя в алкид-уретан соответствует началу процесса деструктурирования пленкообразующего, что, наоборот, усиливает полярность среды, тем самым разница между $\epsilon_{\text{среды}}$ и $\epsilon_{\text{ПАВ}}$ практически нивелируется и, как следствие, те же самые аминопроизводные не будут поверхностно-активными.

Увеличение межфазной поверхности в результате разрушения агрегатов в соответствии с законами термодинамики неизбежно может привести к процессам вторичной агрегации, если новообразованные поверхности не защитить адсорбционно-сольватной оболочкой ПАВ.

Влияние аминопроизводного на динамику изменения седиментационной устойчивости суспензий представлено на рисунке 6. Введение ПАВ в суспензии диоксида титана и органического красного сопровождалось существенными изменениями в закономерностях их седиментации. Максимальный стабилизирующий эффект аминопроизводного (минимум скорости) в суспензиях без пленкообразующего приходится на концентрацию 0,002 моль/дм³. При этом наибольшее снижение скорости седиментации фиксировали в присутствии диоксида титана; с увеличением $C_{\text{ПАВ}}$ от 0 до 0,002 моль/дм³ скорость осаждения частиц пигмента уменьшилась в 6,67 раза и составила $15 \cdot 10^{-5}$ г/с. В случае органического красного, при том же содержании ПАВ, скорость седиментации была на уровне $22 \cdot 10^{-5}$ г/с.

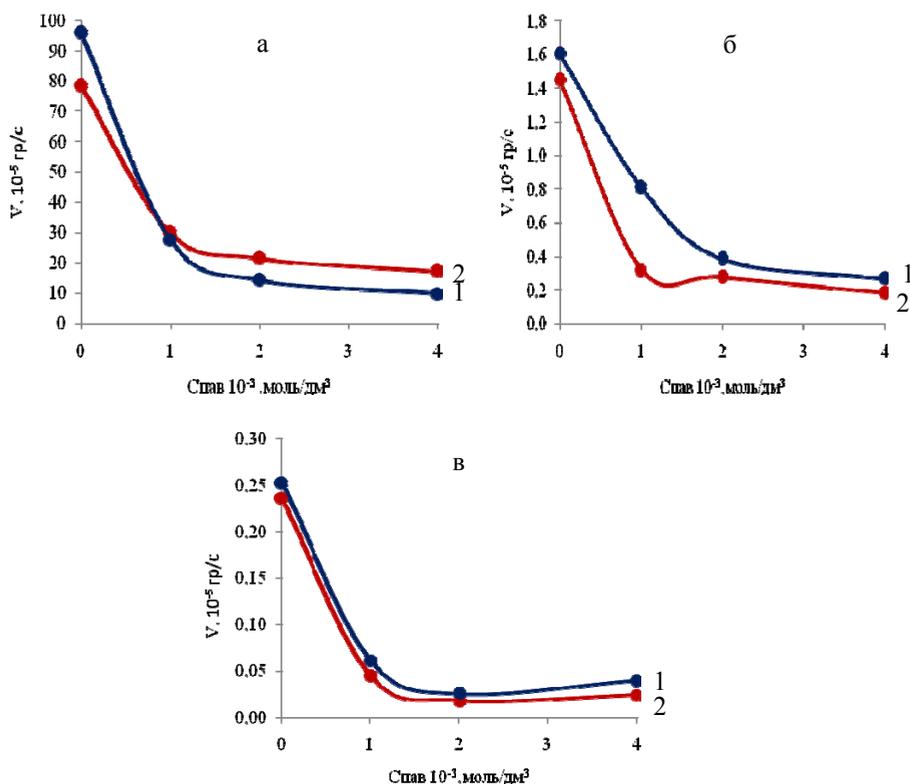


Рисунок 6 – Зависимость скорости седиментации от концентрации ПАВ при различном содержании уралкида: 1 – диоксид титана, 2 – органический красный.
 $C_{\text{ур}}, \%$: а – 0; б – 10; в – 30

Полученные результаты коррелируют с характером изменения дисперсного состава и показателями адсорбционной емкости пигментов, приведенными выше.

В присутствии пленкообразующего на уровне 10% эффект ПАВ кардинально меняется на противоположный. Минимум скорости седиментации наблюдали уже в суспензиях с органическим красным и при меньшей концентрации ПАВ; с увеличением $C_{\text{ПАВ}}$ от 0 до $0,001 \text{ моль/дм}^3$ скорость осаждения частиц пигмента уменьшилась в 4,67 раза и составила $0,30 \cdot 10^{-5} \text{ г/с}$. Стабилизирующий эффект ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} = 0,001 \text{ моль/дм}^3$) для частиц диоксида титана был в 2 раза ниже ($V = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ г/с}$).

В области повышенных содержаний пленкообразующего ($C_{\text{пл}} \geq 30\%$) различия в седиментационной устойчивости суспензий с диоксидом титана и с органическим красным нивелируются. Так, при $C_{\text{ПАВ}} = 0,001 \text{ моль/дм}^3$ скорость осаждения частиц пигментов составляет $0,03\text{--}0,04 \cdot 10^{-5} \text{ г/с}$ (рисунок 6 в).

Вышеуказанный характер изменения стабилизирующей активности ПАВ объясняется в рамках установленной закономерностей развития процессов дезагрегации твердофазных частиц пигментов при их совмещении с дисперсионной средой исследуемых суспензий (таблица 2). Совместное влияние пленкообразующего ($C_{пл} = 30\%$) и ПАВ ($C_{ПАВ} = 0,001$ моль/дм³) приводит к интенсификации процессов дезагрегации твердофазных частиц диоксида титана, т.е к увеличению содержания очень мелких частиц пигмента ($P = 63-66\%$), и, как следствие, к уменьшению скорости их осаждения.

В то же время в суспензиях с органическим красным, при том же содержании пленкообразующего и ПАВ, как отмечалось выше, отсутствует изменения фракционного состава твердофазных частиц. Последнее исключает влияние этого фактора (размера частиц) на существенное замедление процессов седиментации. Следовательно, наблюдаемое уменьшение скорости седиментации частиц органического красного (по сравнению с суспензиями без ПАВ) лимитируется олеофилизацией частиц пигмента, которая происходит в результате адсорбции аминопроизводного.

Таким образом, при использовании аминопроизводного в суспензиях органического красного в первую очередь реализуется адсорбционно-солевый фактор устойчивости – на поверхности частиц создается структурированная прочная пленка, которая и делает суспензию более устойчивой.

По результатам исследований можно заключить:

1. По физико-химическому воздействию на межфазные границы «жидкость-газ» и «твердое-жидкость» аминопроизводное ТЕЛАЗ можно отнести к поверхностно-активным веществам.

2. В суспензиях диоксида титана поверхностно-активное вещество ТЕЛАЗ характеризуется одновременно диспергирующим и стабилизирующим действием; среднестатистический диаметр частиц и скорость седиментации уменьшились относительно базового варианта (без ПАВ) соответственно в 1,5 и 2 раза

3. В суспензиях органического красного поверхностно-активное вещество ТЕЛАЗ обладает только стабилизирующим эффектом; скорости седиментации относительно базового варианта уменьшаются в 4 раза

ЛИТЕРАТУРА

[1] Любименко В.А., Митюк Д.Ю., В.И. Фролов, В.А. Винокуров Практикум по курсу «Физическая и коллоидная химия». – М.: ФГУП «Нефть и газ», РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2013. – 125 с.

[2] ГОСТ 33768-2015 Метод определения кинематической вязкости и расчет динамической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей.

[3] Беспалова Ж.И., Пятерко И.А., Мирошниченко Л.Г., Кудрявцев Ю.Д. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Кинетические и оптические свойства дисперсных систем. Методы их исследования: Учеб. пособие. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2014. – 88 с.

[4] Дюрягина А.Н., Буркеев М.Ж., Островной К.А. Оптимизация составов лакокрасочных материалов по содержанию пигментов и наполнителей // Вестник КарГУ. Сер. Химия. – Караганда, 2008. – № 2(50). – С. 73-78.

[5] Пурмаль А.П. А, Б, В... химической кинетики. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 277 с.

[6] Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.

REFERENCES

[1] Lyubimenko V.A., Mityuk D.YU., V.I. Frolov, V.A. Vinokurov Praktikum po kursu «Fizicheskaya i kolloidnaya himiya». M.: FGUP «Nef't' i gaz», RGU nef'ti i gaza im. I.M. Gubkina, 2013. 125 p.

[2] GOST 33768-2015 Metod opredeleniya kinemacheskoy vyazkosti i raschet dinamicheskoy vyazkosti prozrachnyh i neprozrachnyh zhidkostej.

[3] Bespalova Zh.I., Pyaterko I.A., Miroschnichenko L.G., Kudryavcev Yu.D. Kolloidnaya himiya. Poverhnostnyye yavleniya i dispersnye sistemy: Kineticheskie i opticheskie svoystva dispersnyh sistem. Metody ih issledovaniya: Ucheb. posobie. Novocheerkassk: YURGPU (NPI), 2014. 88 p.

[4] Dyuryagina A.N., Burkeev M.Zh., Ostrovnoj K.A. Optimizaciya sostavov lakokrasochnyh materialov po sodержaniyu pigmentov i napolnitelej // Vestnik KarGU. Ser. Himiya. Karaganda, 2008. N 2(50). P. 73-78.

[5] Purmal' A.P. A, B, V... himicheskoy kinetiki. M.: IKC «Akademkniga», 2004. 277 p.

[6] Shchukin E.D., Percov A.V., Amelina E.A. Kolloidnaya himiya. M.: Vysshaya shkola, 2004. 445 p.

Резюме

А. Н. Дюрягина, К. А. Островной, Т. Р. Накиев, К. Р. Салихова

АЛКИДТИ-УРЕТАНДЫ СУСПЕНЗИЯЛАРДЫҢ АГРЕГАТИВТІК ЖӘНЕ СЕИМЕНТАЦИЯЛЫҚ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫНА ПИГМЕНТТЕР ТАБИҒАТЫНЫҢ ӘСЕРІ

Аминоөндірістің алкидті-уретанды пленка түзетін органикалық қызыл және пигменттелген титан диоксиді бөлшектерінің седиментациялық және агрегативтік тұрақтылығына әсері зерттелді. Уайт-спиритте органикалық амин туындысы концентрацияның шектеулі аймағындағы беттік-белсенді зат ($C \leq 0,4$ г/дм³) екені анықталды. Пайдаланылатын пигменттің түріне қарамастан ББЗ адсорбциясы (Генри облысында) амин туындысының концентрациясына пропорционалды түрде өседі. Активтендіру энергиясының есептелген мәндері титан диоксиді мен органикалық қызыл бетінде ТЕЛАЗ молекулаларының хемосорбциялық бекітілуін көрсетеді. Пленка түзуші (СПТ = 30%) және ББЗ ($C_{ББЗ} = 0,001$ моль/дм³) бірлескен әсері титан диоксидінің қатты фазалық бөлшектерінің дезагрегация процестерін қарқындатуға алып келеді. Пленка құраушы мен ПБЗ қатысуымен органикалық қызыл қатты фазалы бөлшектердің фракциялық құрамының өзгеруінің болмауы белгіленді. Пленка құрауышсыз суспензиялардағы аминоөндірісті ең жоғары тұрақтандырғыш әсері 0,002 моль/дм³ шоғырлануына тура келетіні дәлелденген. Үлдір түзуші құрамының жоғарылаған аймағында (СПТ 30%-ға дейін) титан диоксиді бар және органикалық

қызыл нивелирленеді. Титан диоксидінің суспензияларында амин туындысы бір мезгілде диспергациялаушы және тұрақтандырушы әсерімен, ал органикалық қызыл суспензияларда – тұрақтандырушы әсерімен сипатталады.

Түйін сөздер: диспергирлеу, седиментациялық тұрақтылық, органикалық пигменттер, органикалық емес пигменттер, беттік-белсенді заттар, орташа статистикалық диаметр, адсорбция, меншікті тұтқырлық.

A. N. Duryagina, K. A. Ostrovnoi, T. R. Nakiev, K. R. Salihova

THE IMPACT OF NATURAL PIGMENTS
ON THE AGGREGATIVE AND SEDIMENTATION STABILITY
OF ALKYD-URETHANE SUSPENSIONS

The influence of the amine derivative on the sedimentation and aggregate stability of particles of pigmented titanium dioxide and organic red in the alkyd-urethane film-forming was studied. It is established that amino derivatives in organic mineral spirit is a surface-active substance in a limited range of concentrations ($\leq 0,4 \text{ g/dm}^3$). Regardless of the type of pigment used, surfactant adsorption (in the Henry region) increases proportionally to the concentration of the amino derivative. The calculated values of activation energy indicate a chemisorption anchoring of the molecules TELAZ on the surface of titanium dioxide and organic red. It was found that the combined effect of the film-forming (SPL = 30%) and surfactant ($\text{spav} = 0,001 \text{ mol/dm}^3$) leads to an intensification of the processes of disaggregation of solid-phase particles of titanium dioxide. The absence of changes in the fractional composition of solid-phase particles of organic red in the presence of film-forming and surfactant was noted. It is proved that the maximum stabilizing effect of the amine derivative (minimum speed) in suspensions without film-forming falls on the concentration of $0,002 \text{ mol/dm}^3$. Differences in sedimentation stability of suspensions with titanium dioxide and organic red are leveled in the region of high content of film-forming (SPL 30%). Found that in suspensions of titanium dioxide an amine derivative characterized by simultaneously dispersing and stabilizing effect, and in suspensions of organic red – stabilizing.

Key words: dispersion, sedimentation stability, organic pigment, inorganic pigment, surfactants, average diameter, adsorption, specific viscosity.

ZH. S. SHALABAYEV, A. K. OSKENBAY,
P. E. ORAZBAY, A. SH. DUISENKULOVA

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan

SYNTHESIS OF CuS/S NANOCOMPOSITES BY HYDROTHERMAL WAY AND THEIR CHARACTERIZATION

Abstract. Copper sulfide/sulfur nanocomposites have been successfully synthesized by hydrothermal route reacting $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 and $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ in aqua media at 80 °C. The synthesized sample was studied by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, TG-DS, and scanning electron microscopy (SEM) analysis. According to the results of XRD analysis, the diffraction peaks of the CuS/S nanocomposites closely matched the standard copper sulfide and sulfur peaks. The average crystallite size of copper sulfide and sulfur particles was about 3.5 and 3.6 nm, respectively. Results of TG-DSC analysis showed that composite material contains about 16.16 % of sulfur and 12.29 % of copper sulfide (covellite). SEM images presented that composite material consists of two different microstructures: elongated needle-like and non-structured agglomerates.

Keywords: copper sulfide, sulfur, nanocomposite, hydrothermal route, shape control.

Introduction. In addition to the synthesis of semiconductor nanoparticles, which are used for various purposes (e.g. in solar cells, cathode material in lithium batteries, optical filters, or in photocatalysis) [1, 2], the synthesis of binary [3, 4], ternary [5] and quaternary nanocomposites [6-8] based on them is intensively studied. This is explained by the fact that nanocomposites, unlike nanoparticles, have a wider range of application fields and improved properties [5, 9-11].

Copper sulfide nanoparticles are promising materials for electrical and optical applications, as well as for biomedical ones [12-15]. In the work of Wang et al. [16] nanocomposites on the basis, copper sulfide nanoparticles were used for antibacterial application, and they could completely kill the *E. coli* cells through damaging the cell walls.

There are many preparation methods of copper sulfide nanoparticles such as sonochemical method [17], microwave irradiation method [18], molecular template method [19], polyol route [20], chemical vapour deposition [21], mechanochemical synthesis [22] and hydrothermal method [23, 24].

Sulfur nanoparticles are suitable for similar applications like copper sulfide nanoparticles, namely their use in lithium battery [25-27] and pharmaceutical technologies are of importance. This comes from its anti-cancer, antibacterial and antifungal activities [28-32]. Sulfur nanoparticles can be synthesized by the different preparation methods such as electrochemical method [33], microemulsion technique [34], aqueous surfactant solutions [35, 36], ultrasonic treatment of sulfur-cystine solution [37], oxidation H_2S gas using Fe-chelate [34], acid hydrolysis of sodium thiosulphate [38].

CuS/S nanocomposite might exhibit interesting properties utilizing the beneficial characteristics of the two components. This has been already demonstrated in [39, 40].

In this study, we have synthesized binary nanocomposites CuS/S via a hydrothermal route, which is simple and cost-efficient.

MATERIALS AND METHODS

Copper acetate monohydrate – $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, copper chloride – $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ and thiourea – $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ were purchased from Laborpharma Co. Ltd. (Almaty, Kazakhstan). All reagents are analytical-grade and use without further purification. Ultra-pure water (Smart2Pure, ThermoFisher) was used in all experiments.

CuS/S nanocomposites preparation procedure carried out as follows: 100 mL of distilled ultra-pure water was taken in a 250 mL three-necked round bottom flask equipped with a condenser, and it was placed over a magnetic stirrer. The temperature was raised to 80°C , and then 10 mL of thiourea solution (0.2 M) was added to the water under vigorously stirred condition. After that, also 10 mL of copper acetate solution (0.1 M) was added by dripping to the solution with the view to produce copper sulfide. Solution color is started turning from the colorless to the black. Then 5 mL of thiourea solution was dripped to the system in order to react with copper acetate residues. Hereupon, like in previous procedures, 10 ml of copper chloride solution was added dropwise to the above solution to obtain sulfur nanoparticles. All these step reactions were repeated twice to produce enough amount of sample for further characterization analyses. After synthesis, obtained greenish-black precipitant were centrifuged at 4000 rpm (Rotina-380R, Germany) and dried at 50°C during 6 h.

X-ray diffraction patterns were obtained on a MiniFlex 600 diffractometer (Rigaku, Japan) in a digital form using copper radiation. Sample analysis modes are as follows: X-ray tube voltage is 40 kV, the tube current is 15 mA, goniometer movement step is 0.02 2θ , and intensity measurement time at the point is 0.12 sec. During shooting, the sample was rotated in its plane at a speed of 60 rpm. For phase analysis, the ICCD-PDF2 Release 2016 database and the PDXL2 software has been used.

The Raman data were obtained by using a combined system Solver Spectrum (NT-MDT Spectrum Instruments, Russia), equipped with a photomultiplier tube (PMT) detector, a high-stability fast confocal laser (Rayleigh) imaging and 600/600 grating, 473 nm solid state laser excitation. In all experiments, laser power at the sample was 35 mW, and the exposure time was 60 s. Continuously tunable filters $\text{ND} = 0.5$ which reduce the laser intensity by 30% were also used. Without the use of a filter, the sulfur sample is decomposed by the laser action. When using a blue laser, an error of $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ is provided.

Thermal analyses (thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC)) were carried out under nitrogen with a NETZSCH 449F3A-0372 M

(NETZSCH, Germany) instrument at temperatures up to 750 °C and a heating rate of 20 K/min.

Scanning electron microscopic (SEM) examinations of the samples were carried out with a SEMQuanta 3D 200i instrument (FEI, Netherlands). Conducting carbon adhesive tape was used as a substrate for the samples.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD analysis. Figure 1 shows the XRD patterns of the CuS/S nanocomposites. The diffraction peaks of the CuS/S nanocomposites closely matched the standard copper sulfide and sulfur peaks. It is observed that in the case of sulfur, the peaks observed at $2\theta = 11.47^\circ, 15.55^\circ, 18.43^\circ, 21.17^\circ, 23.07^\circ, 25.83^\circ$ indexed as (111), (022), (202), (115), (222) and (026) planes corresponding to orthorhombic phase with space group Fddd (70) (ICCD PDF-2 card №00-064-0585). From the patterns, it is also noticed that copper sulfide particles have diffraction peaks at 2θ values $27.12^\circ, 27.67^\circ, 29.27^\circ, 31.78^\circ, 47.92^\circ, 52.73^\circ, 59.32^\circ$ indexed as (100), (101), (102), (103), (110), (108) and (116) planes corresponding to the hexagonal covellite phase with space group P63/mmc (194) (ICCD PDF-2 card №01-078-0877). No other peaks were detected, indicating the high purity of the sample.

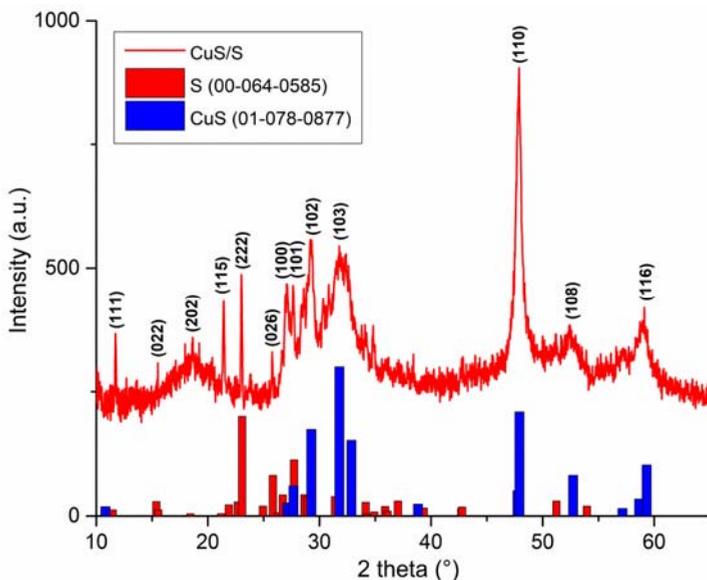


Figure 1 – XRD pattern of as-synthesized CuS/S nanocomposites by the hydrothermal route.

The average crystallite size of copper sulfide and sulfur particles in the composite was calculated by Williamson-Hall's formula as follows:

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + K\varepsilon, \quad (1)$$

where $\Delta K = \beta \cos \theta / \lambda$ and β is the instrumental corrected full width at half maximum (FWHM), θ is the Bragg's angle, λ is the wavelength of CuK α radiation (1.5406 Å), $K = 4 \sin \theta / \lambda$, D is the average crystallite size and ϵ is the lattice strain [41]. According to the noted equation, the average crystallite size of copper sulfide and sulfur particles was about 3.5 and 3.6 nm, respectively.

Raman spectroscopy analysis. A typical Raman spectrum of CuS is shown in figure 2. The peak is pronounced at 468 cm^{-1} , which corresponds to the vibrational (stretching) modes of the S–S covalent bond [42] and the much weaker peak at 260 cm^{-1} is explained by the fluctuation of the Cu–S bond [42]. In the works of Munce and Safrani et al. [43, 44], Raman spectra of covellite with the sharp band at 468 cm^{-1} which is attributed to S–S stretching vibration and a weak band at 263 cm^{-1} corresponding to A_{1g} TO mode are presented. However, according to their results, both of these peaks have been associated with the covellite phase of CuS.

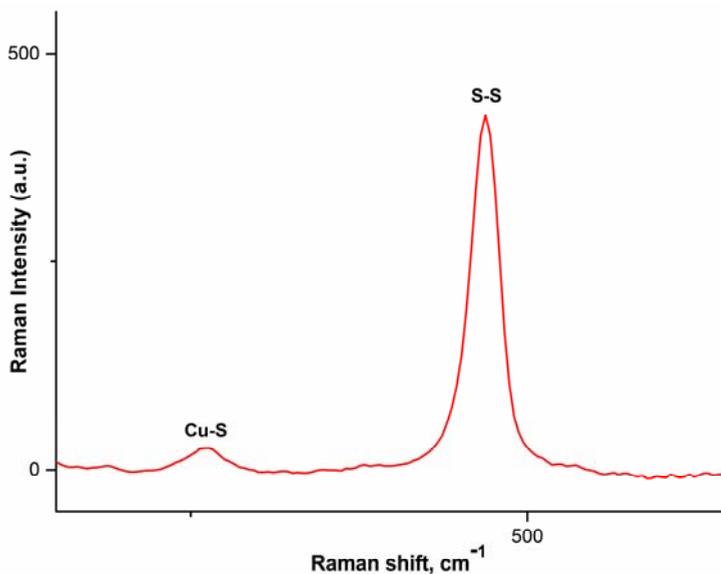


Figure 2 – Raman spectra of as-synthesized CuS/S nanocomposite

Usually, sulfur has three distinct peaks in the Raman spectrum. According to [45, 46], the main wave numbers determining sulfur are around 152, 220, and 474 cm^{-1} . However, in our case, apart from the characteristic peaks of the covellite, the sulfur peaks are not present in the Raman spectrum. This can be explained by the fact that sulfur could burn under the action of a laser beam or with the too small size of sulfur crystals, which makes it difficult to measure with Raman spectroscopy due to the phonon confinement effect [47]. Other explanations of this phenomenon are not considered since the other characterizing methods (XRD and TG-DSC) confirm the presence of sulfur in the composite material.

TG-DSC analysis. Thermal analysis of CuS/S sample was performed in a nitrogen environment, which is shown in figure 3. From the DSC curve can be seen the small endothermic effect at 115 °C, which shows the phase transformation of sulfur from S_α to S_β [48]. The decomposition proceeds in the following steps: TGA curve shows that the first loss up to 260 °C with a mass loss of around 16.16 % due to the sulfur content removal and corresponding endothermic peak emerged at 260 °C. CuS nanoparticles are desulfurized at around 450 °C to obtain the Cu_2S product [49]. According to the reaction (1), 12.29 % mass decrement is observed between 260 °C and 455 °C with small and sharp exothermic peaks, which point out 385 and 455 °C respectively.



After 455 °C, from the curve can be seen a fluent mass decrement (12.55 %) with an exothermic peak at 525 °C. This weight reduction goes to around 720 °C and then stabilizes to a plateau. In this temperature range, the Cu_2S can decompose, forming copper and sulfur. This decomposition can be expressed by the following reaction (2):

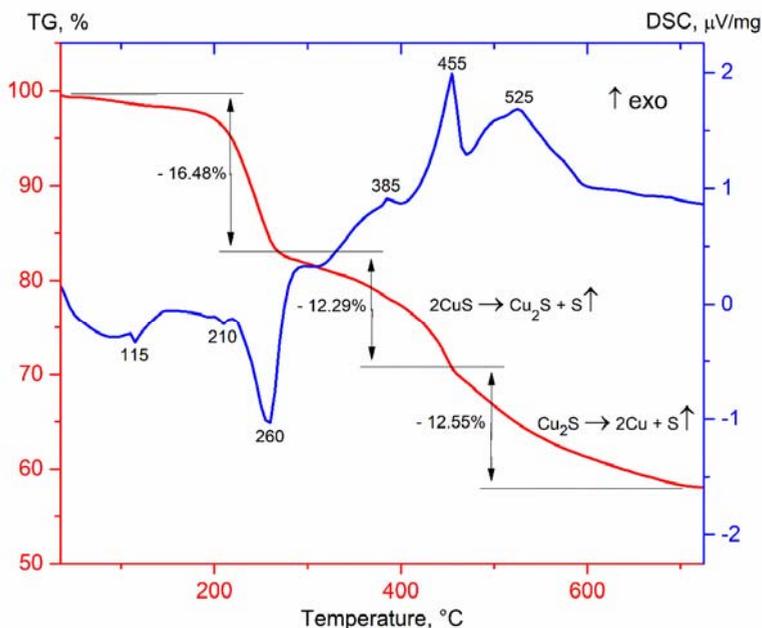


Figure 3 – TG-DSC curves of CuS/S nanocomposite sample

SEM analysis. To study the morphology of the obtained CuS/S nanocomposites, scanning electron microscopy analysis was used. In figure 4, we can see sample particles with non-uniform sizes. It can be clearly seen (see figure 4b) two shapes of particles: spherical and elongated (needle-like) ones. As Raman spectro-

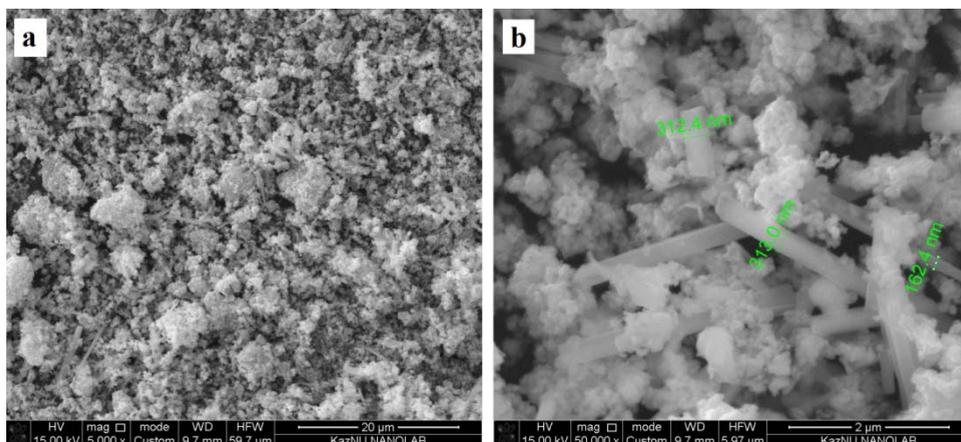


Figure 4 – SEM images of CuS/S nanocomposite: a – 5000 \times , b – 50 000 \times

scopy could not detect sulfur from the composite material, we can definitely say that it is amorphous and has a non-structured shape. In the case of CuS nanoparticles, it is observed elongated needle-like CuS (nCuS) structures with the thickness from c.a. 160 nm to 300 nm. Length of the nCuS particles exceeds their width around 20-30 times.

Conclusion. A shape-controlled hydrothermal synthesis of copper sulfide/sulfur nanocomposites is proposed in this report. XRD, Raman, TG-DSC and SEM analyses confirmed the successful formation of CuS and S nanoneedles and nanoparticles respectively. The present study could serve as a protocol for the shape-controlled synthesis of nanocomposites using the hydrothermal route, which could open a new branch of this environmentally friendly and sustainable synthetic method.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Education and Science of Kazakhstan Republic (grants BR05234566 and AP05133115).

REFERENCES

- [1] Baláž P., Baláž M., Achimovičová M., Bujňáková Z., Dutková E. Chalcogenide mechanochemistry in materials science: insight into synthesis and applications (a review) // J. Mater. Sci. 52 (2017) 11851-11890.
- [2] Ryan K.M., Cabot A., Coughlan C., Ibáñez M., Dobrozhan O., Singh A. Compound copper chalcogenide nanocrystals // Chem. Rev. 117(9) (2017) 5865-6109.
- [3] Yu J., Zhang J., Liu S. Ion-Exchange Synthesis and Enhanced Visible-Light Photoactivity of CuS/ZnS Nanocomposite Hollow Spheres // J. Phys. Chem. C 114(32) (2010) 13642-13649.
- [4] Baláž P., Baláž M., Dutková E., Zorkovská A., Kováč J., Hronec P., J. Kováč Jr., Čaplovičová M., Mojžiš J., Mojžišová G., Eliyas A., Kostova N.G. CdS/ZnS nanocomposites: from mechanochemical synthesis to cytotoxicity issues // Mater. Sci. Eng., C 58 (2016) 1016-1023.
- [5] Lu C., Liu C., Chen R., Fang X., Xu K., Meng D. Synthesis and characterization of ZnO/ZnS/CuS ternary nanocomposites as high efficient photocatalyst in visible light // Journal of materials science-materials in electronics 27(7) (2016) 6947-6954.

- [6] Nogueira A.F., Benedetti J.E., Bernardo D.R., Morais A., Bettini J. Synthesis and characterization of a quaternary nanocomposite based on TiO₂/CdS/rGO/Pt and its application in the photoreduction of CO₂ to methane under visible light // *RSC Adv.* 5(43) (2015) 33914-33922
- [7] Habibi-Yangjeh A., Akhundia A. Facile preparation of novel quaternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/AgI/Bi₂S₃ nanocomposites: magnetically separable visible-light-driven photocatalysts with significantly enhanced activity // *RSC Adv.* 6(108) (2016) 106572-106583.
- [8] Habibi-Yangjeh A., Shekofteh-Gohari M. Fe₃O₄/ZnO/Ag₃VO₄/AgI nanocomposites: Quaternary magnetic photocatalysts with excellent activity in degradation of water pollutants under visible light // *Sep. Purif. Technol.* 166 (2016) 63-72.
- [9] Dong S., Wang P., Zhai Y., Wang D. Synthesis of reduced graphene oxide-anatase TiO₂ nanocomposite and its improved photo-induced charge transfer properties // *Nanoscale* 3(4) (2011) 1640-1645.
- [10] Pan S., Liu X. ZnS-Graphene nanocomposite: Synthesis, characterization and optical properties // *J. Solid State Chem.* 191 (2012) 51-56.
- [11] Saranya M., Ramachandran R., Kollub P., Jeong S.K., Grace A.N. A template-free facile approach for the synthesis of CuS-rGO nanocomposites towards enhanced photocatalytic reduction of organic contaminants and textile effluents // *RSC Adv.* 5(21) (2015) 15831-15840.
- [12] Goel S., Chen F., Cai W.B. Synthesis and biomedical applications of copper sulfide nanoparticles: From sensors to theranostics // *Small* 10(4) (2014) 631-645.
- [13] Suh M.P., Cho K., Han S.-H. Copper-organic framework fabricated with CuS nanoparticles: synthesis, electrical conductivity, and electrocatalytic activities for oxygen reduction reaction // *Angewandte Chemie - International Edition* 55(49) (2016) 15301-15305.
- [14] Grozdanov I., Najdoski M. Optical and electrical properties of copper sulfide films of variable composition // *J. Solid State Chem.* 114(2) (1995) 469-475.
- [15] Nair P.K., Nair M.T.S., Pathirana H.M.K.K., Zingaro R.A., Meyers E.A. Structure and composition of chemically deposited thin films of bismuth sulfide and copper sulfide - effect on optical and electrical properties // *J. Electrochem. Soc.* 140(3) (1993) 754-759.
- [16] Wang H.-Y., Hua X.-W., Wu F.-G., Li B., Liu P., Gu N., Wang Z., Chen Z. Synthesis of ultrastable copper sulfide nanoclusters via trapping the reaction intermediate: potential anticancer and antibacterial applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7(13) (2015) 7082-7092.
- [17] Yan H., Yaping W., Wenhong G., Yijing W., Lifang J., Huatang Y., Shuangxi L. Synthesis of novel CuS with hierarchical structures and its application in lithium-ion batteries // *Powder Technol.* 212(1) (2011) 64-68.
- [18] Cheng F.M., Qi Z.Y., Xiao F.Q., Gen T.Z., Mao L.L., Sheng Q.F. Controlled synthesis of various hierarchical nanostructures of copper sulfide by a facile microwave irradiation method // *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects* 371(1-3) (2010) 14-21.
- [19] Guangzhao M., Wenfei D., Dirk G.K., Helmut M. Synthesis of copper sulfide nanorod arrays on molecular templates // *Nano Lett.* 4(2) (2004) 249-252.
- [20] Guozhen S., Di C., Kaibin T., Xianming L., Liying H., Yitai Q. General synthesis of metal sulfides nanocrystallines via a simple polyol route // *J. Solid State Chem.* 173(1) (2003) 232-235.
- [21] Reijnen L., Meester B., Lange F.D., Schoonman J., Goossens A. Comparison of Cu_xS films grown by atomic layer deposition and chemical vapor deposition // *Chem. Mater.* 17(10) (2005) 2724-2728.
- [22] Baláž M., Zorkovská A., Urakaev F., Baláž P., Briančin J., Bujňáková Z., Achimovičová M., Gock E. Ultrafast mechanochemical synthesis of copper sulfides // *RSC Adv.* 6(91) (2016) 87836-87842.

[23] Saranya M., Santhosh C., Augustine S.P., Grace A.N. Synthesis and characterisation of CuS nanomaterials using hydrothermal route // *J. Exp. Nanosci.* 9(4) (2014) 329-336.

[24] Lu Q., Gao F., Zhao D. One-step synthesis and assembly of copper sulfide nanoparticles to nanowires, nanotubes, and nanovesicles by a simple organic amine-assisted hydrothermal process // *Nano Lett.* 2(7) (2002) 725-728.

[25] Wang G., Li K., Wanga B., Sua D., Park J., Ahnb H. Enhance electrochemical performance of lithium sulfur battery through a solution-based processing technique // *J. Power Sources* 202 (2012) 389-393.

[26] Wild M., Offer G.J., O'Neill L., Zhang T., Purkayastha R., Minton G., Marinescub M. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review // *Energy & Environmental Science* 8(12) (2015) 3477-3494.

[27] Zhang S.S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions // *J. Power Sources* 231 (2013) 153-162.

[28] S.e. al. Sulfur Nanoparticles: Synthesis, Characterizations and their Applications // *J. Mater. Environ. Sci.* 4(6) (2013) 6.

[29] Ellis M.A., Ferree D.C., Funt R.C., Madden L.V. Effects of an apple scab-resistant cultivar on use patterns of inorganic and organic fungicides and economics of disease control // *Plant Dis.* 82(4) (1998) 428-433.

[30] Basu S., Choudhury S.R., Roy S., Goswami A. Polyethylene glycol-stabilized sulphur nanoparticles: an effective antimicrobial agent against multidrug-resistant bacteria // *J. Antimicrob. Chemother.* 67(5) (2012) 1134-1137.

[31] An Y.-l., Nie F., Wang Z.-y., Zhang D.-s. Preparation and characterization of realgar nanoparticles and their inhibitory effect on rat glioma cells // *Int. J. Nanomed.* 6 (2011) 3187-3194.

[32] Porras I. Sulfur-33 nanoparticles: A Monte Carlo study of their potential as neutron capturers for enhancing boron neutron capture therapy of cancer // *Appl. Radiat. Isot.* 69(12) (2011) 1838-1841.

[33] Shamsipur M., Pourmortazavi S.M., Roushani M., Kohsari I., Hajimirsadeghi S.S. Novel approach for electrochemical preparation of sulfur nanoparticles // *Microchim. Acta* 173(3-4) (2011) 445-451.

[34] Deshpande A.S., Khomane R.B., Vaidya B.K., Joshi R.M., Harle A.S., Kulkarni B.D. Sulfur Nanoparticles Synthesis and Characterization from H₂S Gas, Using Novel Biodegradable Iron Chelates in W/O Microemulsion // *Nanoscale Research Letters* 3(6) (2008) 221-229.

[35] Kouzegaran V.J., Farhadi K. Green synthesis of Sulphur Nanoparticles assisted by a herbal surfactant in aqueous solutions // *Micro & Nano Lett.* 12(5) (2017) 329-334.

[36] Paria S., Chaudhuri R.G. Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions // *J. Colloid Interface Sci.* 343 (2010) 439-446.

[37] Xie X.-Y., Zheng W.-J., Bai Y., Liua J. Cystine modified nano-sulfur and its spectral properties // *Mater. Lett.* 63(16) (2009) 1374-1376.

[38] LaMer V.K., Kenyon A.S. Kinetics of the formation of monodispersed sulfur sols from thiosulfate and acid // *J. Colloid Sci.* 2(2) (1947) 257-264.

[39] He D., Xue P., Song D., Qu J., z. Chao Laia. Tri-Functional Copper Sulfide as Sulfur Carrier for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 164(7) (2017) A1499-A1502.

[40] Karikalan N., Karthik R., Chen S.-M., Karuppiah C., Elangovan A. Sonochemical Synthesis of Sulfur Doped Reduced Graphene Oxide Supported CuS Nanoparticles for the Non-Enzymatic Glucose Sensor Applications // *Sci. Rep.* 7 (2017).

[41] Kalita M.P.C., Kalita A. Williamson-Hall analysis and optical properties of small sized ZnO nanocrystals // *Physica E* 92 (2017) 36-40.

[42] Ishii M., Shibata K., Nozaki H. Anion Distributions and Phase Transitions in $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0-1$) Studied by Raman Spectroscopy // *J. Solid State Chem.* 105 (1993) 504-511.

[43] Munce C.G., Parker G.K., Holt S.A., Hope G.A. A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited Cu_xS thin films and their modification // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 295(1-3) (2007) 152-158.

[44] Safrani T., Joppb J., Golan Y. A comparative study of the structure and optical properties of copper sulfide thin films chemically deposited on various substrates // *RSC Adv.* 3(45) (2013) 23066-23074.

[45] Jaroudi O.E., Picquenard E., Gobeltz N., Demortier A., Corset J. Raman spectroscopy study of the reaction between sodium sulfide or disulfide and sulfur: identity of the species formed in solid and liquid phases // *Inorg. Chem.* 38(12) (1999) 2917-2923.

[46] Wang J., Chenb J., Konstantinov K., Zhaoa L., Nga S.H., Wang G.X., Guoa Z.P., Liu H.K. Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries // *Electrochim. Acta* 51(22) (2006) 4634-4638.

[47] Zuo J., Xu C., Liu Y., Qian Y. Crystallite size effects on the Raman spectra of Mn_3O_4 // *Nanostructured Materials* 10(8) (1998) 1331-1335.

[48] Černošek Z., Holubová J., Černošková E., Růžička A. Sulfur – a new information on this seemingly well-known element // *Journal of Non-oxide Glasses* 1(1) (2009) 38-42.

[49] Saha B., Saikia J., Das G. Correlating enzyme density, conformation and activity on nanoparticle surfaces in highly functional bio-nanocomposites // *The Analyst* 140(2) (2015) 532-542.

Резюме

*Ж. С. Шалабаев, А. Қ. Өскенбай,
П. Е. Оразбай, А. Ш. Дүйсенкулова*

CuS/S НАНОКОМПОЗИТІН ГИДРОТЕРМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ СИПАТТАМАСЫ

Мыс сульфиді/күкірт негізіндегі нанокөпозиттер $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 және $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ өзара әрекеттестіру арқылы 80°C температурасында сулы ортада гидротермиялық жолмен сәтті синтезделді. Синтезделген сынама рентгенфазалық талдау (РФТ), Раман спектроскопиясы, ТГ-ДСК және сканирлеуші электронды микроскопия (СЭМ) талдау әдістерімен сипатталды. РФТ талдауының нәтижелері бойынша CuS/S нанокөпозиттерінің дифракционды пиктері стандартты мыс сульфиді және күкірт пиктерімен толығымен сәйкес келді. Мыс сульфидінің және күкірт бөлшектерінің кристаллиттерінің орташа мөлшері сәйкесінше 3,5 және 3,6 нм құрады. ТГ-ДСК талдауларының нәтижелері композициялық материалдың құрамында 16,16% күкірт және 12,29% мыс сульфиді (ковеллит) бар екенін көрсетті. СЭМ суреттері композициялық материал екі түрлі микроқұрылымнан тұратынын көрсетті: ұзартылған ине тәрізді нанобөлшектер және құрылымдық емес агрегаттар.

Түйін сөздер: мыс сульфиді, күкірт, нанокөпозит, гидротермиялық әдіс, пішінді қадағалау.

Резюме

Ж. С. Шалабаев, А. К. Оскенбай, П. Е. Оразбай, А. Ш. Дуйсенкулова

**СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ CuS/S ГИДРОТЕРМИЧЕСКИМ ПУТЕМ
И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА**

Нанокomпозиты сульфид меди/сера были успешно синтезированы гидротермическим путем, реагируя $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в водной среде при 80°C . Образец после синтеза был охарактеризован с помощью дифракции рентгенофазным анализом (РФА), рамановской спектроскопии, ТГ-ДСК и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, дифракционные пики нанокomпозитов CuS/S близко соответствовали стандартным пикам сульфида меди и серы. Средний размер кристаллитов частиц сульфида меди и серы составлял около 3,5 и 3,6 нм соответственно. Результаты ТГ-ДСК анализа показали, что композитный материал содержит около 16,16% серы и 12,29% сульфида меди (ковеллит). СЭМ изображения показали, что композитный материал состоит из двух разных микроструктур: удлинённых игольчатых и неструктурированных агломератов.

Ключевые слова: сульфид меди, сера, нанокomпозит, гидротермический метод, контроль формы.

У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, Г. О. НУРГАЛИЕВА,
З. К. БАЯХМЕТОВА, А. К. ШАКИРОВА, Д. ДУЙСЕНБАЙ

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГУМАТА С ИОНАМИ ХРОМА И МАРГАНЦА

Аннотация. Изучены закономерности влияния концентрации ионов хрома и марганца (0,005-0,5%), нормы модифицированного гумата (0,1-1,0 г) и времени (15-120 мин) на процессы взаимодействия модифицированного гумата с хлоридом хрома (III) и ацетатом марганца (II). Показано, что увеличение концентрации ионов хрома и марганца до 0,5%, нормы гумата до 1,0 г и времени до 60-90 мин способствует возрастанию выхода гуминовых веществ до 36,49 и 43,07%, массовой доли хрома и марганца до 4,31 и 5,40% соответственно. Комплексом химических и физико-химических исследований (ИКС, ДТА, РЭМ) определены состав и свойства полученных продуктов, установлено образование комплексных соединений модифицированного гумата с ионами хрома и марганца. Выявлено, что в реакциях комплексообразования участвуют как карбоксильные, так и фенольные гидроксилы, принадлежащие к одной макромолекуле или к различным макромолекулам. Данные термического анализа показали, что введение хрома и марганца в структуру модифицированного гумата приводит к образованию термически более устойчивых продуктов.

Ключевые слова: загрязнение, тяжелые металлы, модифицированный гумат, ионы хрома и марганца, комплексообразование, карбоксильные и фенольные гидроксильные группы.

Введение. Проблема загрязнения водных объектов является актуальной для многих стран мира, в том числе и для Казахстана. Главной причиной загрязнения водной среды является сбрасывание в водоемы неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод. В настоящее время не только открытые и поверхностные водоемы, но и подземные воды загрязнены разнообразными механическими примесями, химическими и биологическими веществами. К загрязнителям вод относятся: жилищно-коммунальные хозяйства, промышленные предприятия, сельское хозяйства и др.

Загрязнение водных ресурсов приводит к изменению ее химических, физических и биологических свойств, т.е. к непригодности воды для употребления. Способность воды к самоочищению оказывается недостаточной, чтобы справиться с постоянно увеличивающимся количеством сбрасываемых отходов. Существуют и применяются физические, химические, физико-химические и биологические способы очистки загрязненной воды, которые включают в себя множество вариантов реализации процесса очистки и его аппаратного оформления [1, 2].

Сорбционный метод является одним из наиболее эффективных способов очистки воды. В качестве сорбентов для очистки загрязненных водных сред используются природные и синтетические материалы: песок, древес-

ные опилки, вермикулит, активированные угли, силикагели, зола, шлаки, измельченный пеногипс, гидроксид циркония, фосфат титана, ионообменные смолы и др. К одним из наиболее эффективных природных сорбентов относятся гуминовые вещества, которые содержатся во всех природных средах – воде, почве, горных породах, иловых отложениях. Следует отметить, что гуминовые вещества выполняют важную роль в обезвреживании, накоплении и миграции загрязнителей.

Полифункциональность и реакционноспособность, устойчивость к изменениям кислотности среды, возможность проведения сорбции в широком диапазоне рН и концентраций, высокая обменная емкость, все это обуславливает возможность использования гуминовых веществ для очистки воды от различных загрязнителей, в том числе от тяжелых металлов [3-6]. При этом тяжелые металлы необратимо связываются с функциональными группами гуминовых кислот (карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, амидные и др.), образуя комплексы с тяжелыми металлами, а также возможен ионный обмен за счет ионов водорода кислородсодержащих функциональных групп. Многочисленными исследованиями установлено, что модификация гуминовых веществ способствует получению сорбентов с заданными свойствами и повышению их эксплуатационных характеристик [7-9].

Целью данной работы является исследование влияния различных факторов на процессы взаимодействия модифицированного гумата ионами хрома и марганца в водных растворах.

Материал и методы исследования. В качестве исходного компонента использовали модифицированный гумат натрия с содержанием в мас. %: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 41,02; зольность (A^{a}) – 21,40; влажность (W^{a}) – 12,97, а также хлорид хрома (III) и ацетат марганца (II) марки «х. ч.». Модификацию гумата натрия проводили с использованием этилендиамина в соотношении 1:3, при температуре 30°C в течение 48 ч.

ИК-спектры исследуемых образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре модели «ThermoElectron» (фирма Nicolet 5700, США) в таблетках с KBr в диапазоне волновых чисел 4000-400 cm^{-1} . Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводили в соответствии с данными [10, 11].

Термогравиметрические анализы проводили на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey фирмы «МОМ» (Будапешт). Съемку осуществляли в воздушной среде в диапазоне температур от 20 до 1000°C, эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 300 мг. Чувствительность измерительных систем прибора для проб устанавливали одинаковой: TG = 100 мг = 500 μV , ДТА = 250 μV , ДТG = 500 μV , T = 500 μV [12].

Микроструктура образцов исследовалась на электронно-зондовом микроанализаторе «JXA-8230» фирмы JEOL (Япония) при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 100 нА. Для всех участков образцов, выбранных для РЭМ исследования, также применялся режим

обратно-рассеянных электронов. Проведен точечный ЭДС анализ, ЭДС-картирование участка по элементам, ЭДС-микроанализ выбранного участка и полуколичественный волно-дисперсионный спектроскопический анализы. Для каждого анализа была проведена корректировка по углероду, сигнал от которого регистрировался из-за примененной двусторонней углеродной электропроводящей ленты, на которой монтировались пробы [13].

Выход гуминовых кислот определяли по ГОСТ 9517-94 [14], содержание карбоксильных и фенольных гидроксильных групп – по методике [10]. Содержания металлов определяли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра AA240 производства «VarianOpticalSpectroscopyInstruments» (Австралия). pH измеряли с помощью pH-метра «pH-150МИ» («Измерительная техника», Россия), который оснащен универсальным стеклянным электродом.

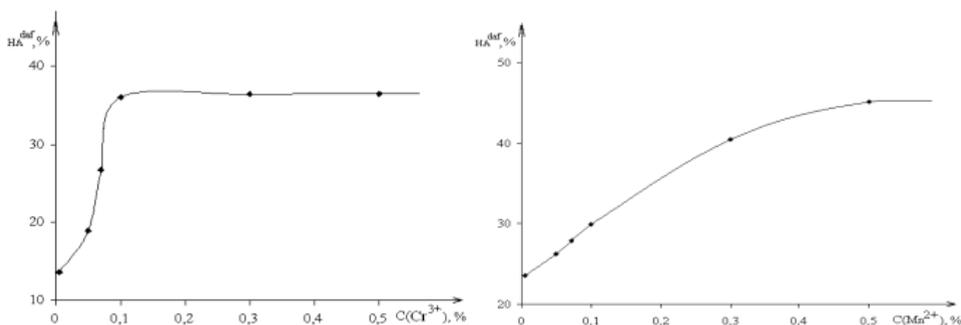
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования физико-химических закономерностей процессов комплексообразования модифицированных гуматов с ионами хрома и марганца проведены работы по определению влияния концентраций ионов хрома и марганца (0,005-0,5%), нормы модифицированного гумата (0,1-1,0 г) и времени (15-120 мин) на процессы взаимодействия в сложных гетерогенных системах «модифицированный гумат натрия–хлорид хрома (III)» и «модифицированный гумат натрия –ацетат марганца (II)».

Экспериментальные данные показали одинаковую зависимость выхода гуминовых веществ и массовых долей хрома и марганца от концентрации ионов хрома и марганца (рисунок 1), от нормы модифицированного гумата (рисунок 2) и от времени (рисунок 3). Уменьшение массовых долей ионов хрома и марганца с увеличением нормы модифицированного гумата от 0,70 до 1,0 г и времени от 60-90 и до 120 мин связано с процессами десорбции ионов хрома и марганца.

а

хлорид хрома ацетат марганца хлорид хрома ацетат марганца



б

хлорид хромацетат марганцахлорид хрома ацетат марганца

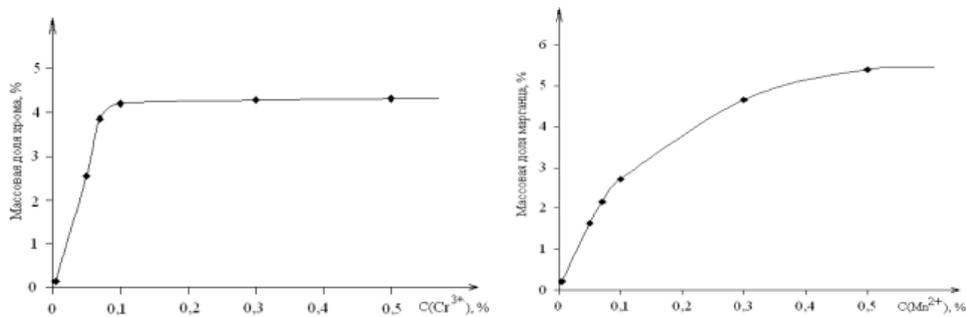
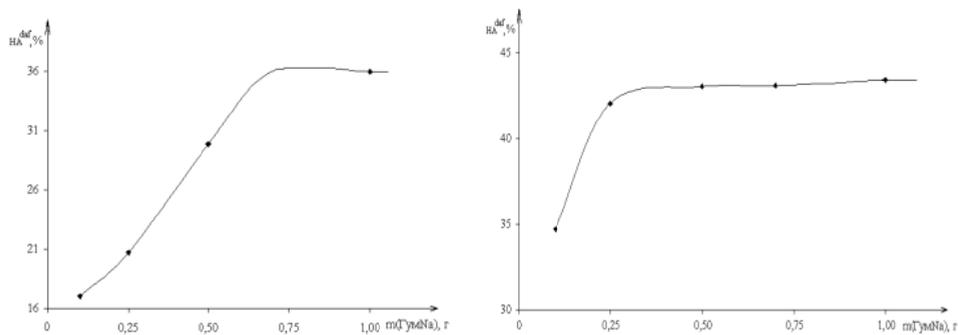


Рисунок 1 – Зависимость выхода гуминовых кислот (а) и массовых долей хрома и марганца (б) от концентрации ионов металлов

а

хлорид хрома ацетат марганцахлорид хрома ацетат марганца



б

хлорид хрома ацетат марганцахлорид хрома ацетат марганца

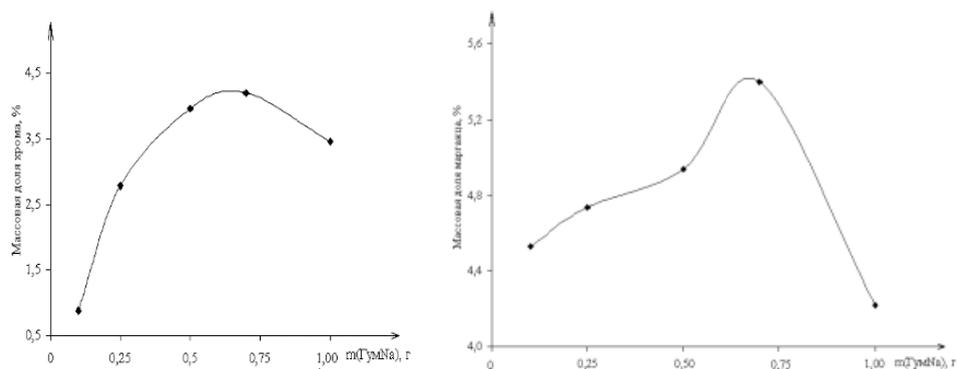


Рисунок 2 – Влияние нормы гумата натрия на выход гуминовых кислот (а) и массовые доли хрома и марганца (б)

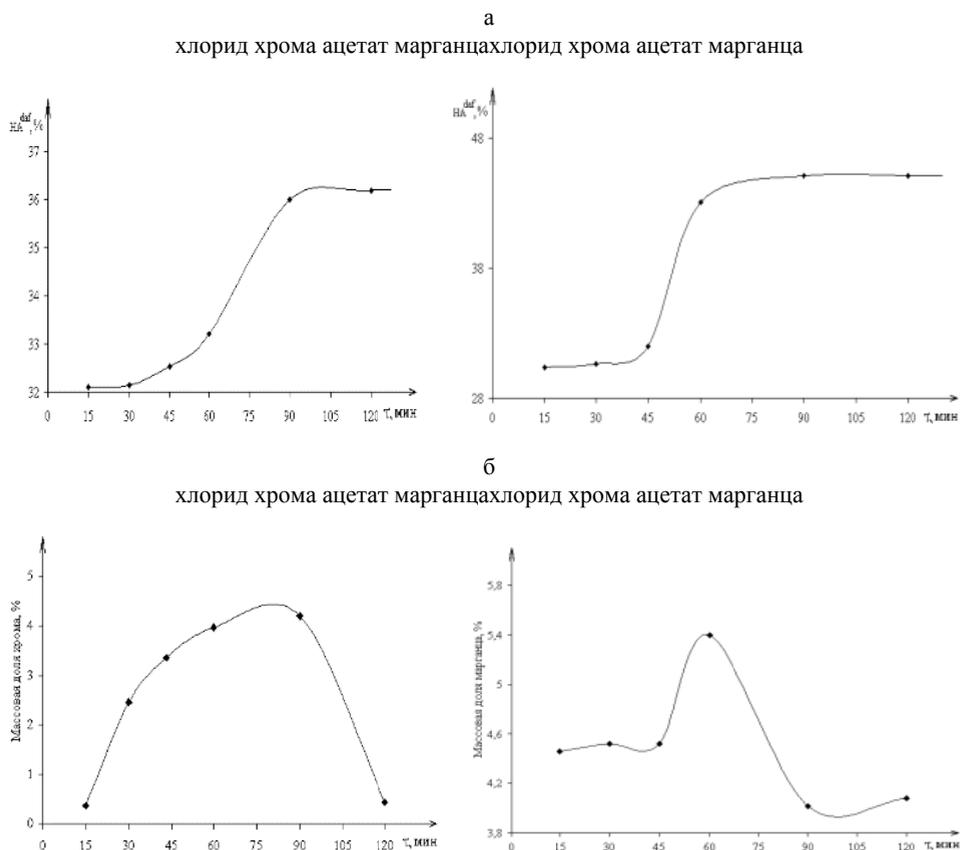


Рисунок 3 – Зависимость выхода гуминовых кислот (а) и массовых долей хрома и марганца (б) от времени

Из анализа полученных данных следует, что с увеличением нормы модифицированного гумата наблюдается повышение рН от 4,51 до 7,44 в системе с хлоридом хрома и снижение рН от 8,40 до 8,28 в системе с ацетатом марганца. Это свидетельствует, что в реакциях взаимодействия с ионами хрома в основном участвуют карбоксильные группы гуминовых веществ, а с ионами марганца – как карбоксильные, так и фенольные гидроксилы, что подтверждается данными функционального анализа (таблица).

При сравнении результатов функционального анализа выявлен различный характер зависимости содержания связанных с ионами металлов кислых групп от природы металл-иона и нормы модифицированного гумата (таблица 1). Установлено, что при низких значениях модифицированного гумата в реакциях принимает участия слабокислотные карбоксильные группы алифатической и аминокислотной природы, а при высоких в реакцию вступают сильнокислотные карбоксильные группы [11]. Следует отметить, что в условиях проведенных исследований как карбоксильные, так и

Влияние нормы модифицированного гумата
на содержание функциональных групп в полученных образцах

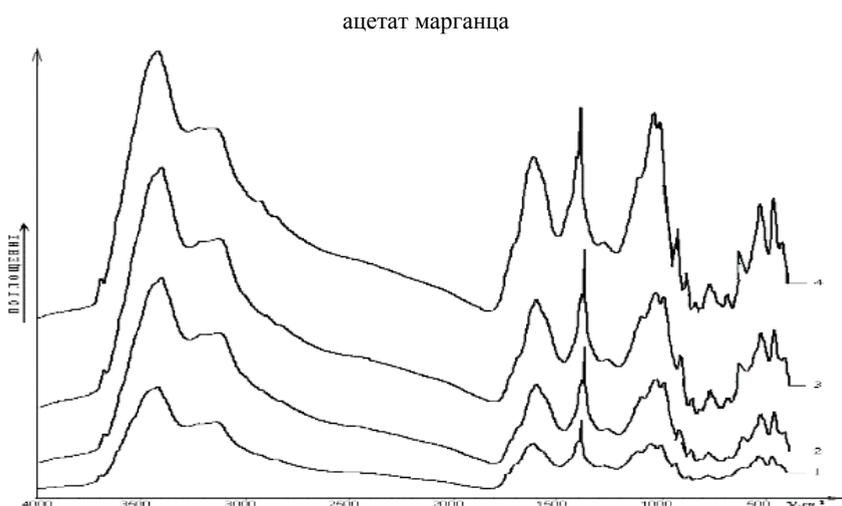
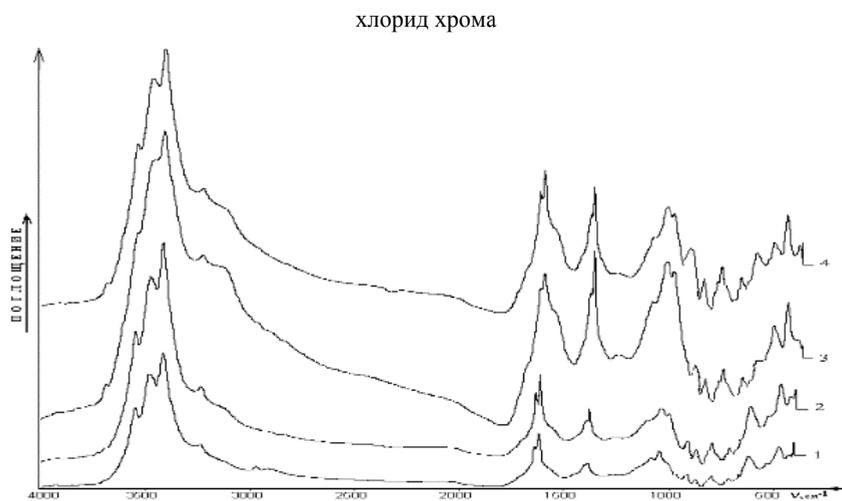
| m(ГумNa), г | Содержание кислых групп, мг-экв/г | |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------|
| | COOH | ОН _{фен.} |
| Хлорид хрома | | |
| 0,10 | 0,38 | 1,50 |
| 0,25 | 0,39 | 1,52 |
| 0,50 | 0,43 | 1,55 |
| 0,70 | 0,46 | 1,59 |
| 1,00 | 0,47 | 1,60 |
| Ацетат марганца | | |
| 0,10 | 0,18 | 1,83 |
| 0,25 | 0,17 | 1,84 |
| 0,50 | 0,17 | 1,85 |
| 0,70 | 0,16 | 1,85 |
| 1,00 | 0,11 | 1,89 |

фенольные группы частично взаимодействуют с ионами хрома и марганца. Вероятно, в реакциях участвуют другие функциональные группы гуминовых соединений.

На основании проведенных исследований установлены закономерности и особенности взаимодействия хлорида хрома (III) и ацетата марганца (II) с модифицированным гуматом. Состав и свойства полученных образцов изучены с применением как химических, так и физико-химических (ИКС, ДТА, РЭМ) методов исследования.

На основании ИК-спектроскопических данных (рисунок 4) установлено образование комплексных соединений хрома и марганца с гуминовыми соединениями характерными полосами поглощения карбоксильных, фенольных и хиноидных групп в области 970-950, 840-800, 780-770, 620-610, 545-540, 480-470 и 425-420 см⁻¹ [10, 11]. В ИК-спектрах комплексов также наблюдаются не расщепленные и не измененные по интенсивности и, соответственно не координированные полосы валентного и деформационного колебания молекулы воды, так как они связаны межмолекулярными водородными связями, которые отщепляются при более низких температурах, на что указывают результаты ДТА.

Термический анализ полученных образцов показал (рисунок 5), что введение хрома и марганца в структуру гуминовых соединений в виде связи Cr-O и Mn-O способствует ускорению процессов окисления органической части [15]. Для всех соединений термическое разложение органической части молекулы начинается в интервале температур от 300 °С и заканчивается в пределах 660-680°С. На кривых ДТА этот процесс отмечен рядом эндо- и экзоэффектов, обусловленных разрывом и образованием химических связей. Установлено, что основные структурные изменения происходят в области температур 300-490°С и связаны с удалением углеводородных

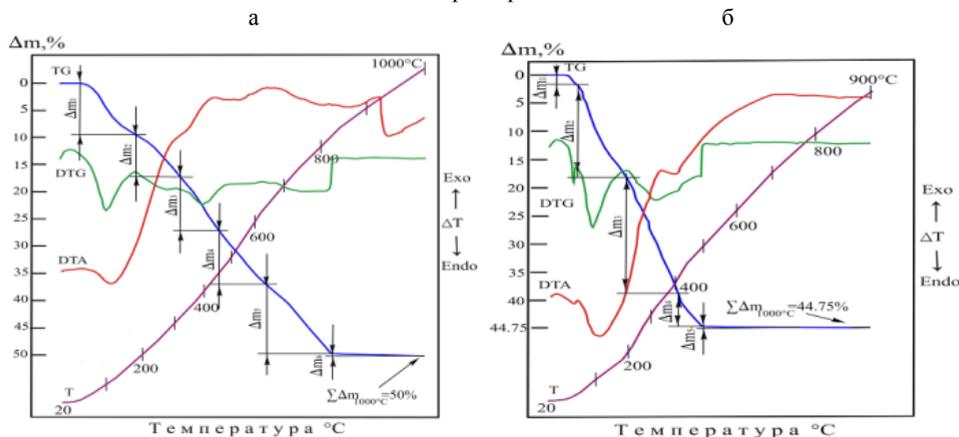


Продукты, полученные при концентрации ионов хрома и марганца, %:
 1 – 0,005; 2 – 0,07; 3 – 0,1; 4 – 0,5;

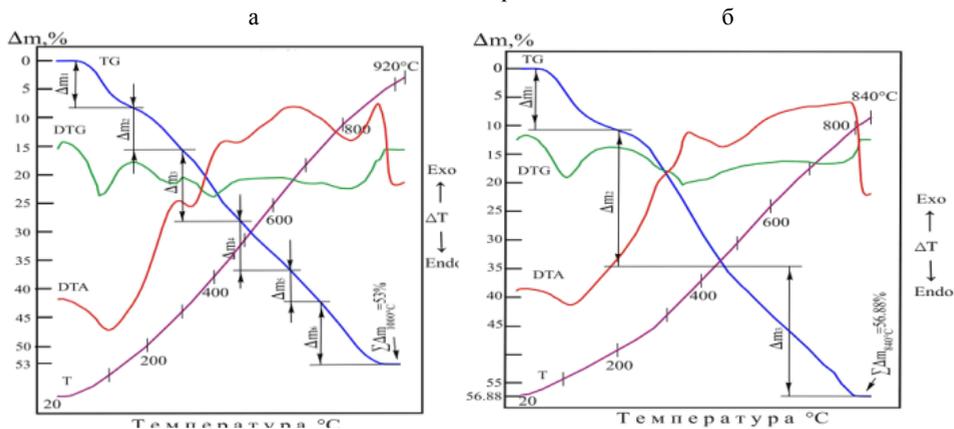
Рисунок 4 – ИК-спектры исследуемых образцов

(CH_2 , CH_3) и кислородсодержащих (COOH , $\text{OH}_{\text{фен.}}$) групп, а также разрушением ароматических молекул. При температуре выше 660°C наблюдаются процессы вторичного разложения, связанные с дегидрированием ароматических структур, а при температуре выше 800°C – разрушение минеральной части гуматов и образование оксидов металлов. Установлено, что термолиз комплексных соединений гуматов с хромом и марганцем идет по ступенчатому механизму, отражая структурную перестройку, происходящую в процессе нагревания.

хлорид хрома



ацетат марганца



Продукты, полученные при разной концентрации ионов хрома и марганца, %:
а – 0,005; б – 0,1

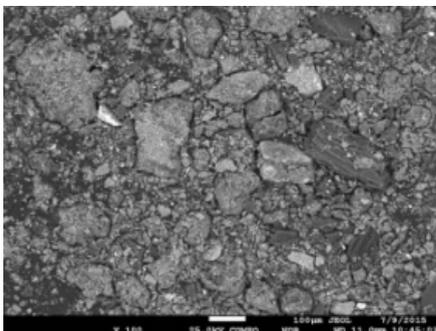
Рисунок 5 – Термограммы исследуемых образцов

Электронно-микроскопические снимки исследуемых образцов (рисунок б) показывают влияние концентрации ионов хрома и марганца на состав полученных соединений.

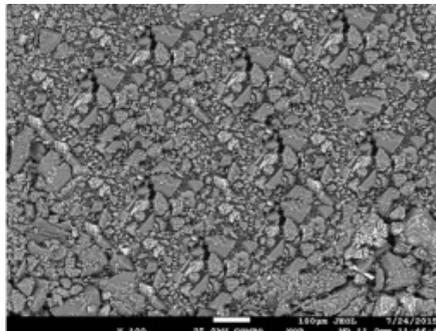
Наличие в структуре гуминовых соединений электроно-донорных функциональных групп: $-C=O$, $-COOH$, $-C-OH$, $Ar-OH$, $=N-H$, $=N$ и др. в различных сочетаниях в составе ароматических и алифатических структур и свободных орбиталей d-элементов, в частности хрома и марганца должны способствовать образованию комплексных соединений [16, 17]. Однако, из-за сложного химического состава и разнообразия функциональных групп гуминовых веществ описать вероятный химизм процесса образования комплексных соединений с ионами хрома и марганца представляется весьма

хлорид хрома

а

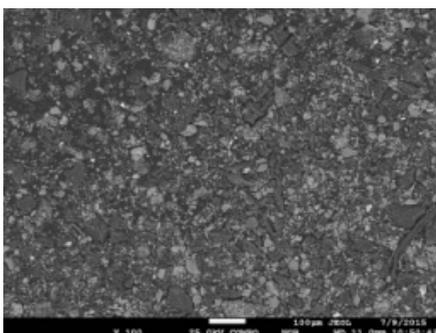


б

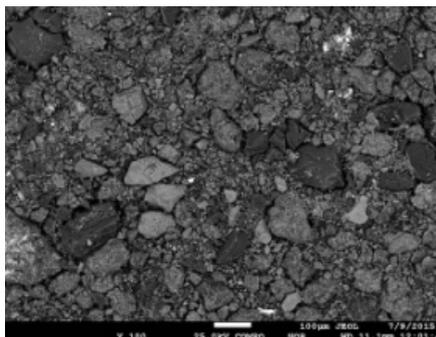


ацетат марганца

а



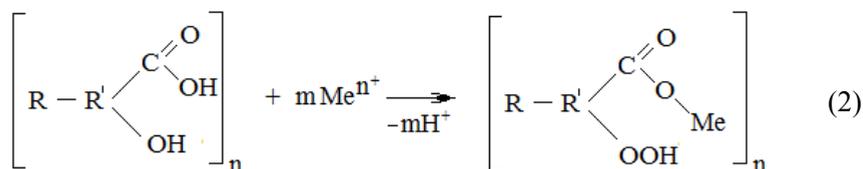
б



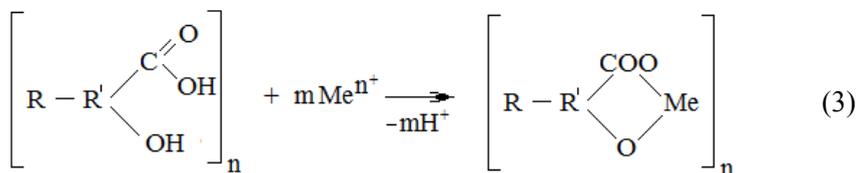
Продукты, полученные при разной концентрации ионов хрома и марганца, %:
а – 0,005; б – 0,1

Рисунок 6 – Электронно-микроскопический снимок исследуемых образцов

затруднительным. На основании результатов химических и физико-химических исследований можно предположить, что при взаимодействии модифицированного гумата с хлоридом хрома (III) и ацетатом марганца (II) происходит связывание карбоксильных и фенольных групп с ионами хрома и марганца. При этом с ионами хрома и марганца могут образовывать координационную связь лигандные группы гуминовых соединений, принадлежащие к одной макромолекуле или к различным макромолекулам. Реакцию взаимодействия модифицированного гумата с ионами хрома и марганца можно описать следующими уравнениями:



где R – органический радикал периферийной части гуминовых кислот; R' – органический радикал «ядерной» части гуминовых кислот.



Выводы. На основании проведенных исследований установлены закономерности влияния различных факторов на процессы взаимодействия модифицированного гумата с хлоридом хрома (III) и ацетатом марганца (II), определены состав и свойства полученных продуктов. Комплексом химических и физико-химических исследований (ИКС, ДТА, РЭМ) установлено образование комплексных соединений модифицированного гумата с ионами хрома и марганца. Выявлено, что в реакциях комплексообразования участвуют как карбоксильные, так и фенольные гидроксилы, принадлежащие к одной макромолекуле или к различным макромолекулам. Данные термического анализа показали, что введение хрома и марганца в структуру модифицированного гумата приводит к образованию термически более устойчивых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.А. Румянцев, В.Г. Драбкова, А.В. Измайлова. Крупнейшие озера мира и перспективы их практического использования // Вестник российской академии наук. – 2014. – Т. 84, № 1. – С. 52-61.
- [2] Yang R.T. Adsorbents: fundamentals and applications. – Wiley&Jons, Inc. 2003. – 410 p.
- [3] Изосимов А.А. Физико-химические свойства, биологическая активность и детоксицирующая способность гуминовых препаратов, отличающихся генезисом органического сырья: Дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2016. – 148 с.
- [4] Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г., Абрамец А.М., Монич Г.С., Стригуцкий В.П., Глухова Н.С., Алейникова В.Н. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов: структура металлгуминовых комплексов // Вестник БГУ. Сер. 2. – 2012. – № 2. – С. 12-16.
- [5] Василевич Р.С., Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д., Кондратенок Б.М. Комплексообразование ионов ртути (II) с гуминовыми кислотами тундровых почв // Почвоведение. – 2014. – № 3. – С. 283-294.
- [6] Осина К.В. Выявление закономерностей связывания гуминовых веществ торфов с тяжелыми металлами и формами монтмориллонита: Автореф. дис. ... канд. химич. наук: 03.02.08. – Иванова, 2018. – 18 с.
- [7] Касьмова Э.Дж., Королева Р.П., Кыдралиева К.А., Жоробекова Ш. Ж. Селективная сорбция тяжелых металлов шитыми производными гуминовых кислот // Известия НАН КР. – 2010. – № 3. – С. 119-122.
- [8] Карпук Л.А. Алкоксисилильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства: Дис. ... канд. химич. наук: 02.00.03. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008. – 187 с.
- [9] Ветрова О.В., Бурметьева М.С., Гавриленко М.А. Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметилenguанидина // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 18-21.
- [10] Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: МГУ, 1981. – 271 с.

- [11] Сильверстейн Р.С., Басслер Г.В., Меррил Т.Г. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Наука, 1977. – 308 с.
- [12] Rodrigues R., Quadros L.P., Scofield A.L. Caracterizacao da materiaorganika das rochas sedimentarespoanalise termica diferencial e termogravimetrica // Boletintecnico da Petrobras. – 1979. – Vol. 22, N 1. – P. 3-20.
- [13] Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.
- [14] ГОСТ 9517-1994. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. – Введ. 1997-01-01. – Минск.: Изд-во стандартов, 1996. – 8 с.
- [15] Лиштван И.И., Янута Ю.Г., Абрамеч А.М., Монич Г.С., Глухова Н.С., Алейникова В.Н. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов в водной среде // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 5. – С. 359-369.

REFERENCES

- [1] Rumjancev., V.A., Drabkova, V.G., Izmajlova, A.V. Krupnejšie ozera mira i perspektivy ih praktičeskogo ispol'zovanija // Vestnik Rossijskoj akademii nauk. 2014. Vol. 84, N 1. P. 52-61.
- [2] Yang R.T. Adsorbents: fundamentals and applications. Wiley&Jons, Inc. 2003. 410 p.
- [3] Izosimov A.A. Fiziko-himicheskie svojstva, biologičeskaja aktivnost' i detoksirujušaja sposobnost' guminovyh preparatov, otlichajushhija genezisom organičeskogo syr'ja: Dis. ... kand. biol. nauk: 03.02.08. M.: MGU im. M.V. Lomonosova, 2016. 148 p.
- [4] Lištvan I.I., Kapuckij F.N., Januta Ju.G., Abramec A.M., Monich G.S., Striguckij V.P., Gluhova N.S., Alejnikova V.N. Vzaimodejstvie guminovyh kislot s ionami metallov i struktura metallguminovyh kompleksov // Vestnik BGU. Ser. 2. 2012. N 2. P. 12-16.
- [5] Vasilevich R.S., Beznosikov V.A., Lodygin E.D., Kondratenok B.M. Kompleksoobrazovanie ionov rtuti (II) s guminovymi kislotami tundrovych pochv // Pochvovedenie. 2014. N 3. P. 283-294.
- [6] Osina K.V. Vyjavlenie zakonornostej svjazyvanija guminovyh veshhestv torfov s tjazhelymi metallami i formami montmorillonita: Avtoref. dis. ... kand. himich. nauk: 03.02.08. Ivanova, 2018. 18 p.
- [7] Kasymova Je.Dzh., Koroleva R.P., Kydraliev K.A., Zhorobekova Sh. Zh. Selektivnaja sorbcija tjazhelyh metallov sshitymi proizvodnymi guminovyh kislot // Izvestija NAN KR. 2010. N 3. P. 119-122.
- [8] Karpjuk L.A. Alkoksilil'nye proizvodnye guminovyh veshhestv: sintez, stroenie i sorbcionnye svojstva: Dis. ... kand. himich. nauk: 02.00.03. M.: MGU im. M. V. Lomonosova, 2008. 187 p.
- [9] Vetrova O.V., Burnet'eva M.S., Gavrilenko M.A. Zakreplenie guminovyh kislot na poverhnosti silikagelja čerez sloj polimetilenguanidina // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2013. Vol. 322, N 3. P. 18-21.
- [10] Orlov D.S., Grishina L.A. Praktikum po himii gumusa. M.: MGU, 1981. 271 p.
- [11] Sil'verstejn R.S., Bassler G.V., Merril T.G. Spektrometričeskaja identifikacija organičeskikh soedinenij. M.: Nauka, 1977. 308 p.
- [12] Rodrigues R., Quadros L.P., Scofield A.L. Caracterizacao da materia organika das rochas sedimentares poz analise termica diferencial e termogravimetrica // Boletim tecnico da Petrobras. 1979. Vol. 22, N 1. P. 3-20.
- [13] Rid S.Dzh.B. Jelektronno-zondivyj mikroanaliz i rastrovaja jelektronnaja mikroskopija v geologii. M.: Tehnosfera, 2008. 232 p.
- [14] GOST 9517-1994. Toplivo tverdoe. Metody opredelenija vyhoda guminovyh kislot. Vved. 1997-01-01. Minsk.: Izd-vo standartov, 1996. 8 p.
- [15] Lištvan I.I., Januta Ju.G., Abramec A.M., Monich G.S., Gluhova N.S., Alejnikova V.N. Vzaimodejstvie guminovyh kislot s ionami metallov v vodnoj srede // Himija i tehnologija vody. 2012. Vol. 34, N 5. P. 359-369.

Резюме

*Ө. Ж. Жүсіпбеков, Г. О. Нұрғалиева,
З. К. Баяхметова, А. Қ. Шакирова, Д. Дүйсенбай*

ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ГУМАТТЫҢ ХРОМ ЖӘНЕ МАРГАНЕЦ ИОНДАРЫМЕН ӘРЕКЕТТЕСУІ

Бұл жұмыста түрлендірілген гуматтың хром хлориді (III) және марганец ацетатымен (II) әрекеттесу үрдісіне хром мен марганец иондарының концентрацияларының (0,005-0,5%), түрлендірілген гуматтың мөлшерінің (0,1-1,0 г) және уақыттың (15-120 мин) әсер ету заңдылықтары зерттелді. Хром мен марганец концентрацияларын 0,5%-ға дейін, гуматтың 1,0 г және уақыттың 60-90 мин дейін жоғарылатқанда гуминді заттардың шығымы 36,49 және 43,07%, хром мен марганецтің массалық үлесі сәйкесінше, 4,31 и 5,40%-ға дейін өсетіндігін көрсетті. Кешенді химиялық және физика-химиялық (ИҚС, ДТТ, РЭМ) зерттеулермен алынған өнімнің құрамы мен қасиеттері анықталды, түрлендірілген гуматтың хром және марганец иондарымен кешендік қосылыстар түзетіндігі айқындалды. Кешентүзу реакциясына бір макромолекулаға немесе әртүрлі макромолекулаға жататын карбоксилді және фенолды гидроксилдер қатысатындығы анықталды. Термиялық талдау, түрлендірілген гуматтың құрылымына хром мен марганецті енгізу кезінде термиялық тұрақты өнім түзілетіндігін көрсетті.

Түйін сөздер: ластану, ауыр металдар, түрлендірілген гумат, хрома және марганец иондары, кешентүзу, карбоксилді және фенолды гидроксилді топтар.

Summary

*U. Zh. Zhusipbekov, G. O. Nurgalieva,
Z. K. Bayakhmetova, A. K. Shakirova, D. Duisenbai*

INTERACTIONS OF THE MODIFIED HUMATE BY IONS OF CHROME AND MANGANESE

In this research was studied regularities of the influence of chromium and manganese ions concentrations (0.005-0.5%), norms of modified humate (0.1-1.0 g) and time (15-120 min) on the interaction of modified humate with chromium (III) chloride and acetate manganese (II). It is shown that an increase in the concentrations of chromium and manganese ions to 0.5%, the rate of humate to 1.0 g and time to 60-90 minutes contributes to an increase in the yield of humic substances to 36.49 and 43.07%, the mass fraction of chromium and manganese to 4.31 and 5.40% respectively. The complex of chemical and physicochemical studies (IRS, DTA, REM) determined the composition and properties of the obtained products and was established the formation of complex compounds of modified humate with chromium and manganese ions. It was revealed that in complex formation reactions are involved both carboxyl and phenolic hydroxyls groups, which belong to the same macromolecule or to different macromolecules. Thermal analysis data showed that the introduction of chromium and manganese in the structure of a modified humate leads to the formation of thermally more stable products.

Key words: pollution, heavy metals, modified humate, chromium and manganese ions, complexation, carboxyl and phenolic hydroxyl groups.

Ю. С. БЕШИМОВ, В. Э. РАДЖАБОВА, В. Н. АХМЕДОВ

Бухарский инженерно-технологический институт, Бухара, Узбекистан.

E-mail: yusuf.beshimov@rambler.ru

АКТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА ПШЕНИЧНОГО КРАХМАЛА

Аннотация. Приведена общая характеристика пшеницы, сведения о крахмале, полученном из её зерна, и его химический состав. В экспериментальной части приведены результаты изучения выхода крахмала в зависимости от продолжительности набухания с различной концентрацией раствора гидроксида натрия. Показана принципиальная схема разделения клейковины и крахмала. Приводится режим технологического процесса и указывается основное оборудование, обеспечивающее параллельное получение сухой клейковины и крахмала.

Ключевые слова: пшеница, крахмал, витамины, технологический процесс, отмывание, набухание, сушка.

Введение. Пшеница относится к роду травянистых растений семейства злаковых и является одной из самых первых культур, освоенных человеком. Пшеница ещё в Библии упоминалась как важное и полезнейшее из всех хлебных растений. А Древняя Палестина в Ветхом Завете упоминалась как «земля пшеницы». Эта зерновая культура всегда высоко ценилась в Древней Греции и спортсмены во время Олимпиад питались только ячменным и пшеничным хлебом, названным Гомером «хлебом для мужчин». Для славян зёрна этих злаков всегда являлись символом богатства и благополучия. И это неспроста. Ведь в отличие от ржи и овса, пшеницу трудно сохранить в засуху и морозы. Довольствовались хорошими урожаями не каждый год, поэтому пшеничная мука приобрела большую ценность и появлялась на столах простых людей только по праздникам [1].

Пшеница содержит растительные жиры, минералы (кальций, калий, фосфор, магний и др.), витамины (В₆, В₂, В₁, РР, С и Е). Именно в момент прорастания зерен пшеницы концентрация антибиотиков и стимуляторов роста возрастает в несколько раз: например, в момент прорастания зерен содержание витамина В₂ увеличивается в 10 раз. Такое удивительное свойство пророщенных зерен объясняет целебные свойства этих зерен на организм человека.

Ученые всегда интересовались химическим составом важнейшего хлебного злака. В результате многочисленных исследований зерен пшеницы стало известно, что в его составе находится около 50-70 % крахмала и других углеводов в зависимости от сорта [2].

Крахмал (С₆Н₁₀О₅)_n – полисахариды амилозы и амилопектина, мономером которых является α-глюкоза. Крахмал, синтезируемый разными растениями в хлоропластах, под действием света при фотосинтезе, несколько

различается по структуре зёрен, степени полимеризации молекул, строению полимерных цепей и физико-химическим свойствам. Представляет собой безвкусный аморфный порошок белого цвета, нерастворимый в холодной воде. Под микроскопом видно, что это зернистый порошок, при сжатии порошка крахмала издает характерный скрип, вызванный трением частиц.

Крахмал – продукт двоякий. С одной стороны его состав – кладёзь энергии. Именно благодаря обилию крахмала в зернах и крупах хлеб, выпечка и различные каши столь питательны. Кроме того, крахмал, содержащий повышенное количество амилозы, играет роль своеобразного массажа для кишечника. Он расщепляется хуже, чем крахмал с большим содержанием амилопектина, и потому, образуя комок в кишечнике, обладает свойствами стимуляции его работы, улучшения пищеварения и уменьшения всасывания холестерина.

В структуре зернового сырья, перерабатываемого на крахмал в различных странах, второе по значимости место после кукурузы занимает пшеница. Наряду с крахмалом из пшеницы получают клейковину, включающую глютен и глиадин.

Технологические схемы производства пшеничного крахмала очень разнообразны, но все они включают следующие стадии: смешивание муки с водой с последующим разделением крахмала и клейковины, очистка крахмала от примесей; освобождение клейковины от крахмала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В зависимости от используемой технологии приготавливаемая смесь муки с водой может быть различной консистенции – от крутого теста до легко текучей суспензии.

Крахмал из злаков, в том числе пшеничный крахмал, имеет меньшую влагоемкость, чем крахмал из корней или клубней. Поглощение влаги пшеничным крахмалом колеблется в пределах от 9,3 % (при относительной влажности, равной 18,3 %) до 21,2 % (при 77 % относительной влажности).

Путем экстраполяции к 100 %-ной относительной влажности установлено, что влагоемкость равна примерно 27 %. Это довольно хорошо согласуется с величиной 30 %, найденной Ньютоном и Куком для пшеничного крахмала, суспендированного в холодной воде. При поглощении влаги сухим крахмалом крахмальные зерна набухают в небольшой степени, и это набухание обратимо при высушивании. Тщательные измерения показывают, что крахмальные зерна злаков разбухают в диаметре на 10 %, а в объеме на 33 %.

Исследованы также изменения, происходящие в процессе нагревания крахмальной суспензии. После температуры нагревания 50 °С крупные крахмальные зерна слегка набухают и теряют способность к двойному лучепреломлению. По мере повышения температуры эти изменения наблюдались и у зёрен меньшего размера.

В 5 %-ной суспензии двойное лучепреломление полностью исчезло при 60 °С у крахмальных зерен из твердой пшеницы и при 65 °С у крахмальных зерен из мягкой. Как оказалось, пределы температур, при которых происходят эти изменения, зависят от концентрации крахмала. С увеличением концентрации эти изменения происходят при более высокой температуре. Так, при концентрации 50% двойное лучепреломление у крахмала из твердой пшеницы исчезало при 75 °С, а из мягкой - при 85 °С. В 50%-ном клейстере, нагретом до 95 °С, зерна крахмала разбухали почти до размеров крахмальных зерен в 5%-ном клейстере, нагретом до 65-70 °С. Следует отметить, что крахмал из пшеницы дурум и из озимых пшениц имеет более густую консистенцию, чем крахмал из яровых пшениц, и что эта консистенция связана с климатическими условиями произрастания пшеницы.

Выход крахмала из дроблённого зерна пшеницы с добавлением растворов гидроксида натрия приведён в таблице 1.

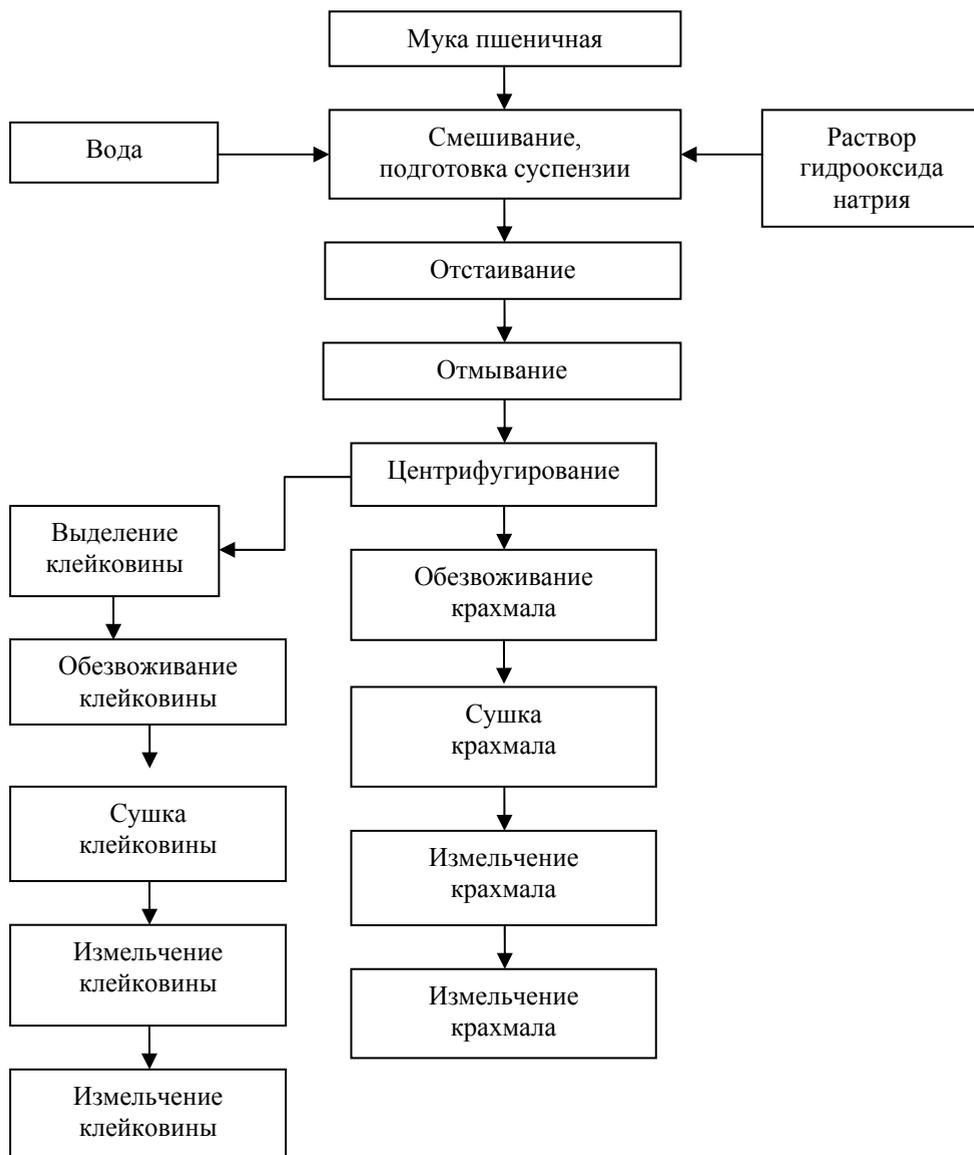
Таблица 1 – Выход крахмала из зерна пшеницы с добавлением растворов гидроксида натрия

| № | Образцы | Продолжительность набухания, ч | | | | |
|---|------------|--------------------------------|------|------|------|------|
| | | 6 | 12 | 18 | 24 | 48 |
| 1 | С водой | 21,4 | 24,6 | 26,2 | 25,1 | 22,7 |
| 2 | 0,1 % NaOH | 22,3 | 26,4 | 28,1 | 26,9 | 24,5 |
| 3 | 0,2 % NaOH | 22,4 | 27,0 | 30,8 | 27,2 | 25,3 |
| 4 | 0,3 % NaOH | 23,1 | 28,8 | 35,9 | 31,3 | 26,2 |
| 5 | 0,5 % NaOH | 20,2 | 24,2 | 23,6 | 22,8 | 22,1 |

Очистка высокосортного крахмала задерживается из-за присутствия адсорбированных пентозанов, которые, по-видимому, находятся в связанном состоянии с фракцией мелкозернистого крахмала или с поверхностью крахмальных зерен. Явления «глазурования» крахмала пентозанами может объяснить некоторые из его свойств, в том числе отношение к ферментам. С помощью фаринографа установлено определенное соотношение между нерастворимыми пентозанами и реологическими свойствами теста. Количество нерастворимого пентозана, по-видимому, находится в обратной связи с качеством пшеницы. Чем ниже товарное качество, тем выше содержание пентозанов. Таким образом, можно предполагать, что незрелость зерна и повреждение его морозом приводят к повышению содержания в эндосперме нерастворимого пентозана.

Разделение крахмала и клейковины осуществляется или вымыванием крахмала из теста, или разделением суспензии способами, основанными на разности плотностей крахмала (1,470-1,495 г/см³) и клейковины (1,329-1,341 г/см³). При этом гравитационные методы разделения могут сочетаться с флотацией.

При вымывании крахмала из теста расходуется большой объем воды, поэтому более рационально разделение крахмала и клейковины производить с предварительным приготовлением водно-мучной суспензии (рисунок).



Технологическая схема получения крахмала из зерна пшеницы

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовленная смешением муки и воды при 30-40 °С в гомогенизаторах суспензия подвергается разделению в центрифугах или гидроциклонных установках на сгущённые крахмалистую и белковую фракции, а также жидкую фазу суспензии.

Необходимой стадией процесса является отделение от крахмала примесей – белка, мезги и растворимых веществ, – которое осуществляется с использованием ситовых аппаратов, центробежных сепараторов, фильтрования, отстаивания. После центрифугирования сгущённая крахмальная суспензия высушивается с получением крахмала. Из жидкой фазы, полученной после отделения крахмала и клейковины, с использованием центрифугирования выделяется дополнительно часть крахмала, а раствор подвергается концентрированию с получением жидкого корма [3].

Тестовый способ производства позволяет выделять клейковину с содержанием 15-17% крахмала, дальнейшее отделение которого нецелесообразно. При использовании суспензионного метода в выделяемом белковом концентрате содержится 60-65 % крахмала от массы сухого вещества. Обычно белковый концентрат выходит из разделительных аппаратов (центрифуг, гидроциклонов) в смеси с жидкой фазой. После выделения клейковина выдерживается 25-40 мин для дозревания, и далее образовавшаяся масса разбивается на измельчители. Диспергированная клейковина затем пропускается через сита с одновременным промыванием. Отделенную суспензию крахмала используют для получения остаточного крахмала, а сырую клейковину либо направляют потребителям, либо высушивают. Состав потребительского продукта крахмала приведён в таблице 2.

Таблица 2 – Состав крахмала

| № | Компоненты | На 100 г крахмала |
|---|--------------------|-------------------|
| 1 | Белки | 0,2 |
| 2 | Углеводы | 78,6 |
| 3 | Вода | 16 |
| 4 | Пищевые волокна | 1,8 |
| 5 | Моно- и дисахариды | 2,8 |
| 6 | Зола | 0,6 |

Установлено, что пшеничный крахмал, хранившийся в течение 5 лет, претерпевает все более возрастающее уменьшение вязкости при его клейстеризации с едким натром при комнатной температуре. Другие исследователи показали подобное уменьшение вязкости для крахмального клейстера. Если пшеницу хранили от 3 до 15 лет в холодном сухом, хорошо вентилируемом помещении, свежесвыделенный из нее крахмал не обнаруживал

никаких изменений физических свойств. Свойства же аналогичным образом выделенного крахмала из образцов поврежденной пшеницы значительно изменялись.

Ранее проведенные исследования показали, что зерно в течение значительного времени хранившееся при 40 °С, даёт крахмал ухудшающий хлебопекарные качества муки. Причина этого явления объясняется не изменением самого крахмала, а появлением на его поверхности адсорбированного слоя жирных кислот.

Заключение. Крахмал является достаточно калорийным полисахаридом: в ста граммах продукта содержится около 300 Ккал. Поэтому следует учитывать, что крахмал будет очень полезным только тем людям, которые ведут активный образ жизни и нуждаются в постоянном пополнении организма калориями.

Дополнительное полезное свойство крахмала – в пищеварительном тракте он способствует восстановлению организма после скачка уровня сахара в крови у страдающих диабетом. С другой стороны, вред крахмала известен всем следящим за своей фигурой. Во многих случаях именно он является причиной набора веса, поставляя организму избыточное количество калорий. Поэтому, как и большинство калорийных продуктов, крахмал ценен для крепкого и подвижного организма, тратящего большое количество калорий и нуждающегося в стабильном получении энергии и хорошей работе пищеварительной системы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Лоскутов И.Г., Кобылянский В.Д., Ковалева О.Н. Итоги и перспективы исследования мировой коллекции овса, ржи и ячменя // Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. СПб., 2007. Т. 164. ISBN 0202-3628.

[2] Crawford, Gary W. Gyoung-Ah Lee (2003). «Agricultural Origins in the Korean Peninsula». *Antiquity* 77 (295): 87-95. ISSN 0003-598X.

[3] Бешимов Ю.С., Бахриддинова Н.М., Хайдар-Заде Л.Н. Эффективность использования отходов пивоваренного производства для кормовых целей // Вестник алматинского технологического университета 2018. Вып. 2(119). С. 22-26.

REFERENCES

[1] Loskutov I.G., Kobyljanskij V.D., Kovaleva O.N. Itogi i perspektivy issledovanija mirovoj kollekcii ovsa, rzhi i jachmenja // Trudy po prikladnoj botanike, genetike i selekcii. SPb., 2007. Vol. 164. ISBN 0202-3628.

[2] Crawford, Gary W. Gyoung-Ah Lee (2003). «Agricultural Origins in the Korean Peninsula». *Antiquity* 77 (295): 87-95. ISSN 0003-598X.

[3] Beshimov Ju.S., Bahriddinova N.M., Hajdar-Zade L.N. Jeffektivnost' ispol'zovanija othodov pivovarenного производства dlja kormovyh celej // Vestnik almatinskogo tehnologicheskogo universiteta 2018. Vyp. 2(119). P. 22-26.

Резюме

Ю. С. Бешимов, В. Э. Раджабова, В. Н. Ахмедов

БИДАЙ КРАХМАЛЫ ӨНДІРІСІНІҢ ӨЗЕКТІ МӘСЕЛЕЛЕРІ

Бидай дәндерінен алынған крахмалдың жалпы сипаттамасы мен химиялық құрамы келтірілген. Тәжірибе бөлімінде натрий гидроксиді ерітіндісінің әртүрлі концентрациясында бидай дәндері ісінуінің крахмал шығымына байланысы қарастырылған. Крахмал және клейковинаны бөлудіңжелісі көрсетілген. Технологиялық үдерістің негізгі құралдары мен жүру жағдайлары анықталынып, құрғақ клейковина мен крахмалды қатар алу жолы қарастырылған.

Түйін сөздер: бидай, крахмал, дәрумен, технологиялық үдеріс, жуу, ісіндіру, құрғату.

Summary

Yu. S. Beshimov, V. E. Radjabova, V. N. Akhmedov

CURRENT ASPECTS OF WHEAT STARCH PRODUCTION

The article presents a general description of wheat, information about starch obtained from its grain and its chemical composition. The experimental part presents the results of studying the yield of starch depending on the duration of swelling with different concentrations of sodium hydroxide solution. A schematic diagram of the separation of gluten and starch is shown. The mode of the technological process is given and the main equipment is indicated that ensures parallel production of dry gluten and starch.

Key words: wheat, starch, vitamins, technological process, laundering, swelling, drying.

УДК 543.632.4:615.322

А. М. ДЖАНТУРАЕВА, Г. А. ТУРЕБЕКОВА,
К. Н. ДАУРЕНБЕКОВ, А. Ш. ОМИРКУЛОВ

АО «Южно-Казахстанская медицинская академия», Шымкент, Казахстан

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ЭКСТРАКТА *PHLOMIS SALICIFOLIA*

Аннотация. Приведены результаты исследования элементного состава надземной и корневой части растительного сырья и экстракта *Phlomis salicifolia*. Анализ проведен на 19 макро- и микроэлементов на атомно-абсорбционном спектрометре, с помощью сухой и мокрой минерализации. Элементный состав *Phlomis salicifolia* был изучен впервые.

Ключевые слова: *Phlomis salicifolia*, элементный состав, макро- и микроэлементы, атомно-абсорбционный спектрометр, сухая и мокрая минерализация.

Введение. *Phlomis salicifolia* – многолетнее травянистое растение, наделенное превосходным химическим составом. Все части *Phlomis salicifolia* содержат эфирное масло, иридоиды, алкалоиды. Выявлены также полезные для организма человека флавоноиды, такие как генкванин, лютеолин, апигенин. Природные органические соединения (дитерпеноиды) представлены фитолом, стероидами, фенолкарбоновыми кислотами их производными, к которым относятся кофейная, феруловая, хлорогеновая и хинная кислоты [1].

В полной мере растение обеспечено витаминами С, В₂, Е, К и каротином. Также в нем присутствуют макро и микроэлементы.

Наиболее важными группами биологически активных веществ (БАВ), которые оказывают основное фармакологическое действие, у *Phlomis salicifolia* – флавоноиды [2]. Вместе с тем, их эффект в известной мере обусловлен



Phlomis salicifolia

наличием различных макро- и микроэлементов. Препараты в виде водно-спиртовых извлечений содержат комплекс минеральных веществ с биологически активными соединениями. Поэтому целью нашего исследования являлась оценка содержания микроэлементов в надземной и корневой части *Phlomis salicifolia* и водно-спиртовых извлечениях из него.

Цель исследования. Цель нашей работы заключалась в изучении элементного состава надземной и корневой части растительного сырья и экстракта *Phlomis salicifolia*, семейства *Lamiaceae*, широко распространенного во флоре Туркестанской области.

Материалы и методы. Материалом для химического исследования служила воздушно-сухая измельченная надземная и корневая часть *Phlomis salicifolia* и его спиртовый экстракт.

Содержание макро- и микроэлементов в исследуемом виде растительного сырья определяли с использованием атомно-абсорбционного спектрального анализа. Анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Люмекс МГА-1000. Для этого заранее делали сухую и мокрую минерализацию на растительное сырье и экстракт *Phlomis salicifolia*.

Параллельно в двух чашках проводят минерализацию добавляемых к навеске реактивов для контроля их чистоты.

Для подготовки **сухой минерализации** в фарфоровый или кварцевый тигель (чашку) помещают навеску продукта массой 0,5 г и проводят минерализацию.

При содержании в продукте до 20% влаги чашу с навеской помещают на электроплитку и проводят осторожно обугливание, не допуская сильного дымления. После прекращения выделения дыма чашу помещают в электропечь, отрегулированную ранее на температуру около 250 °С.

После окончания обугливания минерализацию проб проводят в электропечи, постепенно (на 50 °С через каждые 30 мин) повышая температуру до 450 °С. Продолжают минерализацию при этой температуре до получения серой золы.

Чашу с золой вынимают из электропечи через 10-15 ч озоления, охлаждают до комнатной температуры и смачивают содержимое по каплям минимальным количеством раствора азотной кислоты. HNO_3 (1:1) – 1 мл.

Упариваем на электроплитке со слабым нагревом до влажных солей. После охлаждения чашу с навеской снова помещают в охлажденную электропечь. Постепенно доводят температуру до 300 °С и выдерживают в течение 0,5 ч. Указанный цикл повторяют несколько раз. Минерализацию считают законченной, когда зола станет белого или слегка окрашенного цвета, без обугленных частиц. При наличии обугленных частиц повторяют обработку золы раствором азотной кислоты или водой.

Количественно переносим в мерную колбу вместимостью 50 мл (25-100 см³) раствором азотной кислоты массовой доли 0,3%. Доводят до метки тем же раствором кислоты и перемешивают.

Для подготовки **мокрой минерализации** навеску пробы массой 0,1-2,0 г помещают в круглодонную термостойкую колбу, вносят 10 см³ концентрированной азотной кислоты и оставляют на 10-20 мин.

Закрывают колбу обратным холодильником, включают ток воды через рубашку холодильника и осторожно нагревают смесь, избегая бурной реакции на первых стадиях разложения.

Затем плавно увеличивают интенсивность нагрева, доводя смесь до кипения. Ориентировочная длительность этапа от 30 до 40 мин.

После прекращения бурного выделения оксидов азота через обратный холодильник к реакционной смеси аккуратно добавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты. Увеличивают нагрев, добиваясь интенсивного кипения. Выдерживают от 30 до 40 мин.

Перекрывают ток воды через рубашку холодильника и, выждав 2-3 мин, вводят в реакционную смесь перекись водорода через обратный холодильник порциями по 1-2 см³ с интервалом 2-3 мин до потери пробой окраски (требуется от 5 до 10 см³).

Полностью минерализованная проба должна представлять собой прозрачную бесцветную жидкость, в которой отсутствуют не растворившиеся частицы.

Далее добавляют через обратный холодильник небольшое количество бидистиллированной (деионизованной) воды и кипятят реакционную смесь еще 5 мин, после чего охлаждают.

Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25-100 см³, омывая стенки круглодонной колбы бидистиллированной (деионизованной) водой. Доводят до метки бидистиллированной (деионизованной) водой и перемешивают [3-6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате установили количественное содержание макро- и микроэлементов в надземной, корневой части и спиртовом экстракте *Phlomis salicifolia*. Результаты исследований приведены в таблице.

Полученные данные по содержанию в экстрактах из *Phlomis salicifolia* позволяют рекомендовать их в качестве средств для лечения и профилактики сердечно сосудистых заболеваний, влияющих на разные звенья патогенеза.

Следует обратить внимание на то, что в растениях накапливаются и экстрагируются в лекарственные формы такие жизненно важные элементы, как железо, участвующее в процессах кроветворения и входящее в состав гемоглобина эритроцитов и многих ферментов; цинк, обладающий антиоксидантными свойствами и улучшающий действие других антиоксидантов; хром, регулирующий углеводный и жировой обмен, деятельность сердечной мышцы, сосудов; кобальт, являющийся составной частью витамина В₁₂ и

Таблица

| № | Макро- и микроэлементы | Результаты (мг/кг) | | |
|----|------------------------|---|--|--|
| | | Надземная часть <i>Phlomis salicifolia</i> | Корневая часть <i>Phlomis salicifolia</i> | Спиртовый экстракт <i>Phlomis salicifolia</i> |
| 1 | Cd | 0,0929 | 0,110 | 0.0154 |
| 2 | Zn | 36.2 | 24,0 | 2.1 |
| 3 | Mn | 24,9 | 32,5 | 0.943 |
| 4 | Cu | 6,92 | 2,69 | 0.576 |
| 5 | Co | 0.2135 | 0,414 | 0.0528 |
| 6 | Fe | 302.5 | 844 | 64.5 |
| 7 | Sr | 5.10 | 34,6 | |
| 8 | Al | 474,6 | 1014 | 137 |
| 9 | Be | 0,0106 | 0,0474 | 0.00231 |
| 10 | Ni | 1,54 | 1,13 | 1.42 |
| 11 | Cr | 10.2 | 4,09 | 52.4 |
| 12 | Mo | 1,715 | 0,332 | 0.11124 |
| 13 | V | Нет в этой части | 1,17 | Нет в этой части |
| 14 | Se | Нет в этой части | Нет в этой части | Нет в этой части |
| 15 | Sb | Нет в этой части | Нет в этой части | Нет в этой части |
| 16 | P | 208 | 229 | |
| 17 | Pb | | 0.892 | |
| 18 | As | | 0.0698 | |
| 19 | Sn | | 0.0253 | |

способствующий увеличению гемоглобина в крови. В то же время избыточное содержание таких элементов, как As и Pb, может привести к нарушению возбудимости миокарда, Cd, Co, Cu, Fe, и Zn – электрической проводимости сердца, Ba, Sb и Se – изменению аорты, сердечных клапанов, миокарда, размеров камер, Al, Ba, Cd, Cu, Fe и Zn – систолической и диастолической функций левого желудочка.

Выводы. Проведены исследования элементного состава *Phlomis salicifolia* надземной и корневой части и его экстракта. Содержание неметаллических (P, As, Se) и металлических (Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Cd, Sn, Mo, Be, Sr, Sb, Pb) элементов было определено спектрофотометрическими методами после сухой и мокрой минерализации.

Таким образом, исследования элементного состава растительного сырья и экстрактов *Phlomis salicifolia* показали, что они накапливают богатый комплекс биогенных химических элементов, переходящих при извлечении в водно-спиртовые экстракты, дополняя их фармакологические свойства, а также могут служить маркером загрязненности окружающей среды [7].

ЛИТЕРАТУРА

[1] Патсаев А.К. Исследование лекарственных растений, произрастающих в Южном Казахстане // Оңтүстік Қазақстан Мемлекеттік фармацевтика академиясы хабаршы. 2014. 3(68). Т. IV. 80 с.

[2] Dzhanturaeva A.M., Turebekova G.A., Daurenbekova N.K., Patsaev A.K., Makhatov B.K. Phytochemical research of root *Phlomis salicifolia* of flora South Kazakhstan // "VESTNIK" of the South-Kazakhstan state pharmaceutical academy Republican Scientific Journal. Vol. IV.

[3] Спектрометры атомно-абсорбционные МГА-1000: Методичка // Формуляр А 10.00.00.00.00 ФО. СПб., 2015.

[4] Методика измерений массовой концентрации алюминия, бария, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, лития, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, свинца, селена, серебра, стронция, титана, хрома, цинка в пробах природных и сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием атомно-абсорбционного спектрометра модификаций МГА-1000 // ПНД Ф 14.1:2.253-09 (М 01-46-2013). М., 2009. Издание 2013 г.

[5] Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулina Т.Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, Санкт-Петербург, 2007. 54 с.

[6] <http://www.lumex.ru/catalog/infralyum-ft-08.php>

[7] Попова О.И., Вдовенко-Мартынова Н.Н., Круглая А.А., Дайронас Ж.В. Чистота лекарственного растительного сырья – показатель безопасности применения // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14, № 5(3).

REFERENCES

[1] Patsaev A.K. Study of medicinal plants growing in South Kazakhstan // Medical Faculty of Pharmacy Khabarshy. 2014. 3(68). Vol. IV. 80 p.

[2] Dzhanturaeva A.M., Turebekova G.A., Daurenbekova N.K., Patsaev A.K., Makhatov B.K. // Phytochemical research of root *Phlomis salicifolia* of flora South Kazakhstan // "VESTNIK" of the South-Kazakhstan state pharmaceutical academy Republican Scientific Journal. Vol. IV.

[3] Atomic absorption spectrometers MGA-1000: Manual // Formulary A 10.00.00.00.00 FO. SPb., 2015.

[4] Methods for measuring the mass concentration of aluminum, barium, beryllium, vanadium, iron, cadmium, cobalt, lithium, manganese, copper, molybdenum, arsenic, nickel, lead, selenium, silver, strontium, titanium, chromium, zinc in natural and mineral waste water by atomic absorption method with electrothermal atomization using atomic absorption spectrometer modifications MGA-1000 // PND F 14.1: 2.253-09 (M 01-46-2013) // М., 2009. 2013 edition.

[5] Vasilyev A.V., Grinenko E.V., Shchukin A.O., Fedulina T.G. Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds: Study Guide. SPb.: SPbGLTA, St. Petersburg, 2007. 54 p.

[6] <http://www.lumex.ru/catalog/infralyum-ft-08.php>

[7] Popova O.I., Vdovenko-Martynova N.N., Round A.A., Dayronas J.V. Purity of medicinal plant materials - an indicator of safety of use // News of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2012. Vol. 14, N 5(3).

Резюме

А. М. Джантураева, Г. А. Туребекова, Қ. Н. Дәуренбеков, А. Ш. Омиркулов

PHLOMIS SALICIFOLIA-НЫҢ ШИКІЗАТЫНЫҢ ЖӘНЕ СЫҒЫНДЫСЫНЫҢ ЭЛЕМЕНТТІК ҚҰРАМЫ

Мақалада *Phlomis salicifolia* өсімдігінің жер үстінгі, тамыр шикізатының және сығындысының элементтік құрамының зерттеу нәтижелері берілген. Талдау 19 макро- және микроэлементтерге құрғақ және ылғалды минерализация арқылы атомдық-абсорбциялық спектрометрде жасалынды. *Phlomis salicifolia*-ның элементтік құрамы бірінші рет зерттелуде.

Түйін сөздер: *Phlomis salicifolia*, элементтік құрамы, макро- және микроэлементтер, атомдық-абсорбциялық спектрометр, құрғақ және ылғалды минерализация.

Summary

A. M. Janturayeva, G. A. Turebekova, K.N. Daurenbekov, A. Sh. Omirkulov

ELEMENTAL COMPOSITION OF PLANT RAW MATERIAL AND EXTRACT OF *PHLOMIS SALICIFOLIA*

This article presents the results of a study of the elemental composition of the aerial and root parts of *Phlomis salicifolia*'s plant raw material and extract. The analysis was carried out on 19 macro- and microelements on an atomic absorption spectrometer using dry and wet mineralization. The elemental composition of *Phlomis salicifolia* was studied for the first time.

Key words: *Phlomis salicifolia*, elemental composition, macro- and microelements, atomic absorption spectrometer, dry and wet mineralization.

E. O. BATYRBEKOV¹, M. B. UMERZAKOVA¹, Z. T. UTELBAEVA²

¹JSC «A.B. Bekturov», Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan,

²«S.D. Asphendiarov Kazakh National Medical University», Almaty, Republic of Kazakhstan

DEVELOPMENT OF WATER SOLUBLE DRUG FORMS OF MEXIDOLE BASED ON POLYVINYLPIRROLIDONE

Abstract. The new water soluble polymeric drug forms of ophthalmic drug mexidole based on synthetic polymer polyvinylpyrrolidone have been developed. By means equilibrium dialysis method the interaction of mexidole with polyvinylpyrrolidone was studied. The dynamic of drug release into physiological solution was investigated. It was concluded the possibility of the polymer application for prolongation action of mexidole.

Key words: polymeric forms, mexidole, polyvinylpyrrolidone, drug release.

Introduction. One of ways of development prolong forms of drugs is formation of their complexes with water-soluble polymers. Use of such polymeric drugs at injected introduction allows to reduce collateral toxic action of drugs and also to receive long therapeutic effect at unitary injection. One of the perspective directions in the field of drug delivery systems is development of complexes of drugs with various water-soluble polymers. Rigid requirements of medicine (biocompatibility, solubility in water or physiological solution, ability to completely remove from organism, etc.) sharply narrow the circle of polymers used as drug carriers [1-3].

Various natural and synthetic polymers like cellulose derivatives, pectin, dextran, alginates, polyvinyl alcohol are used for the preparation of therapeutic prolonged forms of drugs [4]. These polymers are physiologically inert, hydrophobic, soluble in water, available and cheap. For these purposes it is considered the most expedient application of polymers which have properties of blood substitutions. Among the high-molecular compounds having such properties, the wide spreading found polyvinylpyrrolidone.

One of the most important issues in the ophthalmology is drug treatment of age-related macular, aimed to stimulate the functioning portions of the retina, rather than restoring the affected areas [5, 6]. Currently used pharmacological substances do not provide sufficiently stable effect on the treatment. Risk factor may be low levels of antioxidants in the body. Mexidole is a succinic acid salt (succinate) belonging to the synthetic antioxidants group. In ophthalmology mexidole initially was used for the treatment of diabetic retinopathy and chronic optic neuropathy. However, alongside with a number of positive properties, mexidole has certain drawback. It is low-molecular substance and its pharmacological effect is kept quickly [7, 8].

With the purpose of elimination these drawbacks, the research on development of new the polymeric water soluble forms of mexidole based on polyvinylpyrrolidone are described.

EXPERIMENTAL PART

Polyvinylpyrrolidone (PVP) were purchased from Sigma Chemicals, St. Louis, USA. Mexidole was used pharmaceutical grade.

For detailed understanding of character and nature of binding and the interaction between drug and macromolecules were studied by means equilibrium dialysis method. The release behaviour of mexidole from polymeric solutions was examined by dialysis method in a modelling biological medium at 37°C. The amount of drug released was determined spectrophotometrically by measuring the absorbance maximum UV spectra were recorded on a Jasco UV-VIS (Japan) spectrophotometer.

RESULTS AND DISCUSSION

Polyvinylpyrrolidone has found wide application in medicine as blood substitute, bases for ointments, prolonger of action of many medicinal substances. The basic advantages of this polymer is solubility in water and other solvents, absence of toxic and allergenic action, high ability to complexation. Two commercial preparations are issued on the basis of PVP: plasma substitute "Gemo-vinyl" and deintoxicator "Gemodez". The first is 3,5 % solution of mean-molecular weight polymer, and the second - 6 % solution of low-molecular polymer. To the purposes of prolongation, the polymer with molecular weight 15 000 - 40 000 was applied. That provides long stay of polymer and binding drug in living organism.

The determining role in binding of PVP with various low-molecular substances is played hydrogen bonds and hydrophilic interactions. Presence in structure of drug the appropriate groups capable form weak complexes with PVP, gives the basis to use this polymer for prolongation of therapeutic action of drug.

For investigation of interaction mexidole with PVP the method of equilibrium dialysis was used, allowing establish degree of binding between components in solution not only qualitative, but also quantitatively. Experiments carried out in water solution at various temperatures, using acetylcellulose dividing membrane. Drug, diffused from one cell through membrane, contacted with polymer which is taking place in other cell. Changing concentration of drug in various experiments with constant concentration of PVP, quantitative characteristics of process of interaction (coefficient of distribution, binding constant, thermodynamic parameters) were determined. The coefficient of distribution mexidole at equilibrium dialysis characterizes itself the relationship of drug amount in dialysed cell and outside solution. Constant of binding determined according to Klotz equation [9] by the diagram of dependence $1/a$ from $1/C$, where a - parameter describing the share of macromolecules, formed the complex, C - concentration free or unbound drug (figure 1). This dependence represented a straight line which corner of inclination corresponded $1/Kc$.

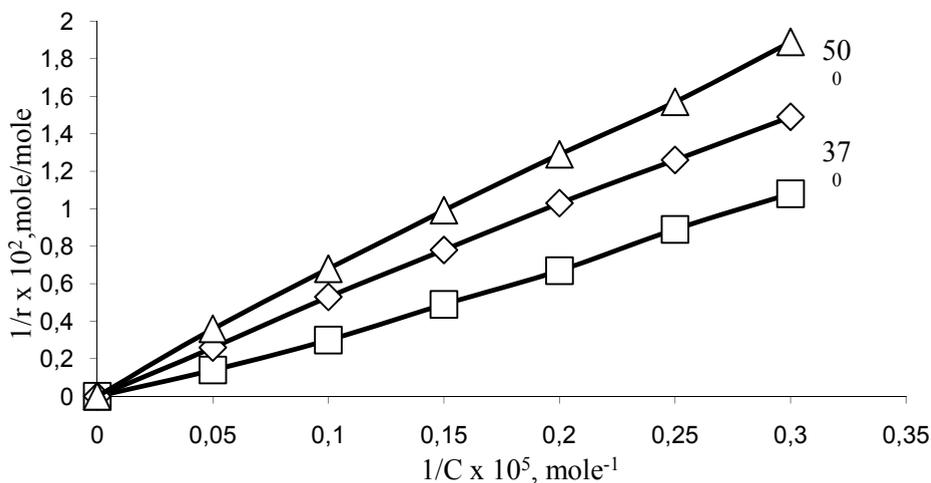


Figure 1 – Dependence on mexidole interaction with PVP at different temperature.
 □ – 25 °C, ◇ – 37 °C, Δ – 50 °C

Values of thermodynamic parameters of interaction at various temperatures are presented in table 1. The data indicate clearly that with increase of temperature parameters of drug the binding with PVP decrease.

Table 1 – Thermodynamic parameters of interaction of mexidole with PVP

| Temperature, °C | $K_b \cdot 10^{-2}$, L/mole | Free Energy, kJ/mole | Enthalpy, kJ/mole | Entropy, E.u. |
|-----------------|------------------------------|----------------------|-------------------|---------------|
| 25 | 41,4 | -9,22 | -5,47 | 12,65 |
| 37 | 38,2 | -9,39 | -4,12 | 15,32 |
| 50 | 38,1 | -9,48 | -3,32 | 18,71 |

Process of complex formation has exothermic character, negative values of change testify to it enthalpy and free energy, and also positive change of entropy. Low absolute values thermodynamic parameters indicated the prevailing value of hydrogen bonds in process. Alongside with them existence of hydrophobic interactions between components in the complex is possible.

The release of drug from polymeric solution was investigated. Experiments carried out at various ratio polymer:drug – from 1:1 up to 4:1. For comparison the amount of drug, released through membrane in absence of polymer was determined. Results of investigation are presented in table 2.

Received data indicate that at the presence of polymer the diffusion of mexidole through membrane is reduced. So, for 8 hours at molar ratio polymer:drug = 1:1 preparation is diffused on 78 %, while from water solution mexidole is released on 96 %. On the basis of the received data the diagrams of

Table 2 – Dynamic of mexidole release from PVP into physiological solution

| Ratio Drug:Polymer | Quantity of released drug, % | | | | |
|--------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 h | 2 h | 3 h | 4 h | 6 h |
| 1:0 | 24 | 45 | 71 | 82 | 94 |
| 1:1 | 19 | 35 | 59 | 74 | 75 |
| 1:2 | 14 | 31 | 53 | 69 | 79 |
| 1:3 | 12 | 28 | 47 | 65 | 72 |
| 1:4 | 11 | 25 | 44 | 61 | 68 |

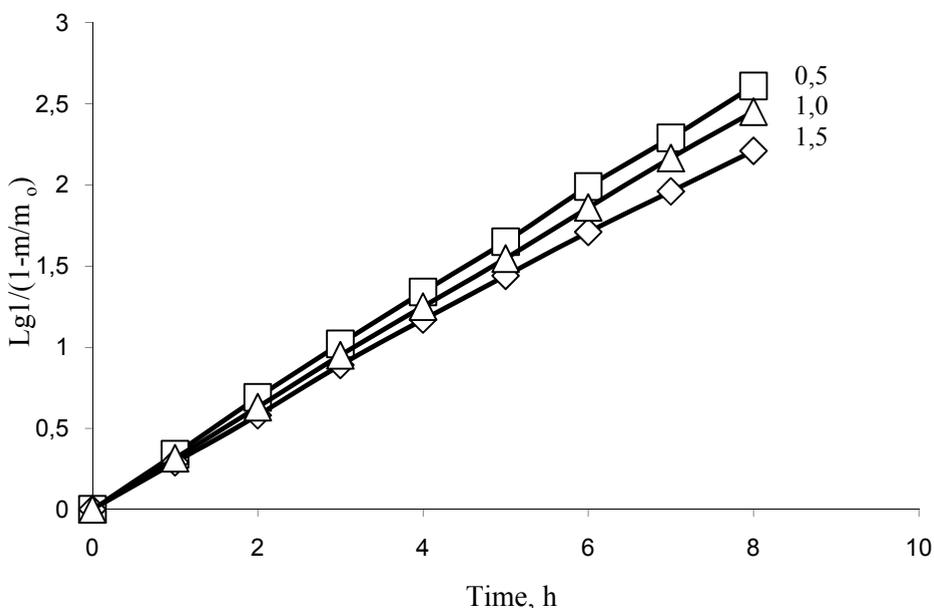


Figure 2 – Dynamic of mexidole release from PVP solution at different ratio polymer:drug.
 ◇ – 4:1, □ – 2:1, △ – 1:1

logarithmic dependence of amount released mexidole f in time were drawn and constants of rate of drug diffusion through the membrane are calculated (figure 2).

It is shown that with increase molar ratio of reagents from 1:1 up to 1:4, the value of constant of diffusion decreases and makes $5,93; 5,61; 5,33$ and $5,06 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, accordingly. Kinetic curve of diffusions show, that the greatest prolonging effect is achieved at a ratio PVP:drug, equal 1:4.

Thus, the investigations have shown that ophthalmic drug mexidole in water solutions forms with synthetic polymer polyvinylpyrrolidone the complexes due to hydrogen bonds and hydrophobic interactions. Long therapeutic action of polymeric water-soluble complexes was established. The opportunity of creation

on polyvinylpyrrolidone basis the injected medicinal forms prolonged therapeutic actions were shown.

The research was carried out according to the scientific and technical program No. BR05234667 within the framework of program-targeted financing CS MES RK.

REFERENCES

- [1] Batyrbekov E.O., Ismailova A.B., Baiyrkhanova A.O., Utelbaeva Z.T. Polymeric water soluble drug forms of fluorouracil based on polyvinylpyrrolidone // Chemical journal of Kazakhstan. 2014. N 1. P. 112-117.
- [2] Batyrbekov E.O., Umerzakova M.B. Interaction of kanamycin with natural polysaccharide dextran // Chemical Journal of Kazakhstan. 2017. N 2. P. 287-291.
- [3] Oguchi M., Shikama N., Sasaki S., Gomi K., Katsuyama Y., Ohta Sh., Hori M., Takei K. Mucosa-Adhesive. Water-Soluble Polymer Film for Treatment of Acute Radiation-Induced Oral Mucositis // Intern. Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics. 1998. N 5. P. 1033-1037.
- [4] Batyrbekov E.O., Ismailova A.B. Development of polymeric forms of ciprofloxacin based on natural polysaccharides // «Kahak» Review. 2013. N 3(42). P. 11-13.
- [5] Christen W.G., Glunn R.S., Hennekens C.H. Antioxidants and age-related eye disease. Current and future perspectives // Ann. Epidemiol. 1996. Vol. 6, N 1. P. 60-65.
- [6] Holz, D. Pauleikhoff, Spaid R.F., Bird A.C. Age-related Macular Degeneration. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. P. 238-265.
- [7] Ismailova A.B., Batyrbekov E.O., Utelbaeva Z.T. Application of chitosan films for the treatment of age-related macular // International Journal of Chemical Sciences. 2014. N 4(12). P. 1500-1508.
- [8] Oguchi M., Shikama N., Sasaki S., Gomi K., Katsuyama Y., Ohta Sh., Hori M., Takei K., Arakawa K., Sone S. Mucosa-Adhesive. Water-Soluble Polymer Film for Treatment of Acute Radiation-Induced Oral Mucositis // Intern. Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics. 1998. N 5. P. 1033-1037.
- [9] Klotz I.M., Walker F.M., Pivan R.B. The binding of Organic Ions by Proteins // J. Amer. Chem. Soc. 1946. Vol. 68, № 8. P. 1486-1490.

Резюме

Е. О. Батырбеков, М. Б. Өмерзакова, З. Т. Утельбаева

ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН НЕГІЗІНДЕ ЖАҢА СУДА ЕРИТІН МЕКСИДОЛДЫҢ ДӘРІЛІК ТҮРЛЕРІН ӘЗІРЛЕУ

Поливинилпирролидонның синтетикалық полимерінің негізіндегі мексидол жаңа суда еритін полимерлік дәрілік түрлері әзірленді. Теңестіру диализдың әдісімен мексидол поливинилпирролидонмен әрекеттестік зертелді. Препараттың физиологиялық ерітіндісіне босатып шығу зертелді. Мексидолдың әсер ету уақытын ұзарту үшін полимер қолдану мүмкіндігі туралы тұжырым жасалды.

Түйін сөздер: полимерлік түрлері, мексидол, поливинилпирролидон, дәрілік босатып шығу.

Резюме

Е. О. Батырбеков, М. Б. Умерзакова, З. Т. Утельбаева

**РАЗРАБОТКА ВОДОРАСТВОРНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ МЕКСИДОЛА
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА**

Разработаны новые водорастворимые полимерные лекарственные формы мексидола на основе синтетического полимера поливинилпирролидона. Методом равновесного диализа изучено взаимодействие мексидола с поливинилпирролидоном. Исследована динамика высвобождения препарата в физиологический раствор. Сделано заключение о возможности использования полимера для пролонгирования действия мексидола.

Ключевые слова: полимерные формы, мексидол, поливинилпирролидон, высвобождение лекарства

R. M. MOISA¹, G. K. VASSILINA^{1,2}, K. M. UMBETKALIYEVA², T. S. ABILDIN²

¹SRI for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan,

²al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan

N-HEXADECANE HYDROISOMERIZATION IN THE PRESENCE OF AL-HMS - BASED BIFUNCTIONAL CATALYST

Abstract. In this article the synthesis of a nickel-promoted composite based on a mesoporous aluminosilicate of the Al-HMS type and activated bentonite from the Tagan deposit is provided. The physical and chemical characteristics of the Ni/Al-HMS-bentonite composite and the action of temperature on the group hydrocarbon-type content of the normal hexadecane hydroisomerization products in the presence of a synthesized aluminosilicate - based composite were studied. Adsorption studies show that the synthesized catalyst Ni/Al-HMS-bentonite with a silicon-to-aluminium ratio (Si/Al) = 20 is characterized by a higher specific surface area (570 m²/g). It has been established that 300 °C is the optimum temperature for carrying out the process of hydroisomerization of normal hexadecane. Under these conditions the main direction of its transformation is the isomerization process. The total yield of isoparaffins was 45%.

Key words: Mesoporous aluminosilicate, hydroisomerization, dewaxing, diesel fuel oil, higher n-paraffins, template.

The process of hydroisomerization of oils' diesel fractions on aluminosilicate catalysts is the most promising low-tonnage production of low pour point diesel fractions.

Diesel fractions obtained during the primary oil refining usually contain a significant amount of normal paraffins and therefore are characterized by high temperature properties and are unsuitable for use as fuel during the winter period in cold regions without additional refining.

One of the most promising ways to improve the performance of diesel fractions is the process of catalytic dewaxing of diesel fractions. The process of catalytic dewaxing is based on the selective hydrocracking and hydroisomerization of higher n-paraffins of the diesel fraction on bifunctional catalysts [1-9]. The main feature of bifunctional catalysts is the ability of their active centers to accelerate reactions proceeding via different mechanisms. Most often, bifunctional catalysts are used, in which simultaneously exist: acidic active sites, which accelerate the reactions of breaking and isomerization of the hydrocarbon chain, and sites which are active in hydrogenation and dehydrogenation reactions. The selectivity of bifunctional catalysts depends on the ratio of their acidic and hydrodehydrogenating functions. Mesoporous aluminosilicates with a specific surface area of more than 500 m²/g are most often used as the acid base of catalysts. Acidic activity is determined by the structural type of aluminosilicate and the composition of its active centers, which, in turn, depends on the chemical compo-

sition and aluminosilicate's modification conditions [10-18]. The hydro-dehydrogenating function is determined by three main factors: the chemical nature of the metal component of the catalyst, its specific surface area and process parameters – temperature, hydrogen pressure.

The purpose of this work is the synthesis of effective and stable composites based on mesoporous aluminosilicate and activated bentonite modified with nickel for the process of hydroisomerization of n-hexadecane.

EXPERIMENTAL PART

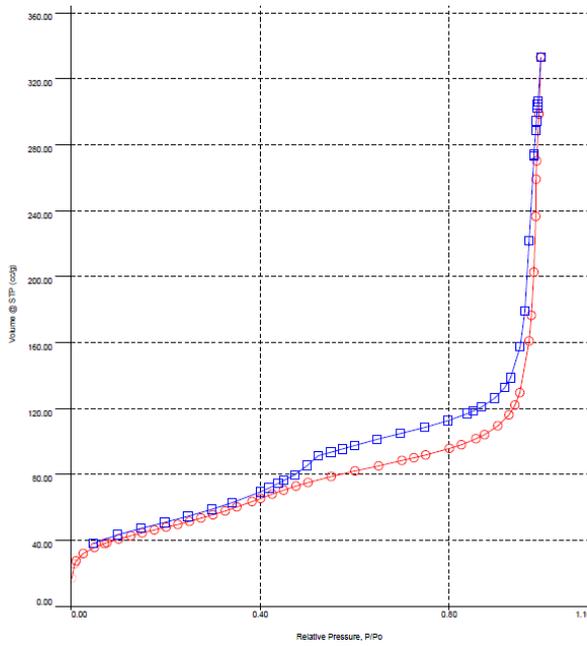
In this work, nickel-containing composite was synthesized using Al-HMS type mesoporous aluminosilicate and bentonite from the Tagan deposit as the acidic part. Synthesis of mesostructured aluminosilicate was carried out according to the technique [19], based on the joint hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ in an alkaline medium. Hexadecylamine was used as a template. In order to study the activity of the synthesized catalyst, n-hexadecane was used as a model compound, since it is a part of the diesel fraction.

The process of catalytic conversion of n-paraffin was carried out in a laboratory setup with a fixed-bed catalyst under hydrogen in the temperature range of 350-400 °C; feed rates were 1 h⁻¹, hydrogen/raw materials ratio equal to 1000 nm³/m³, hydrogen pressure in the reactor is of 3 MPa. Analysis of liquid products was carried out on the "Crystal 5000" chromatograph with linear programming of the temperature from 35 °C to 250 °C. "Crystal 5000" chromatograph is equipped with a DB-1 column 100 meters long, with a diameter of 0.25 mm, polymethylsiloxane is a liquid stationary phase. The carrier gas is helium.

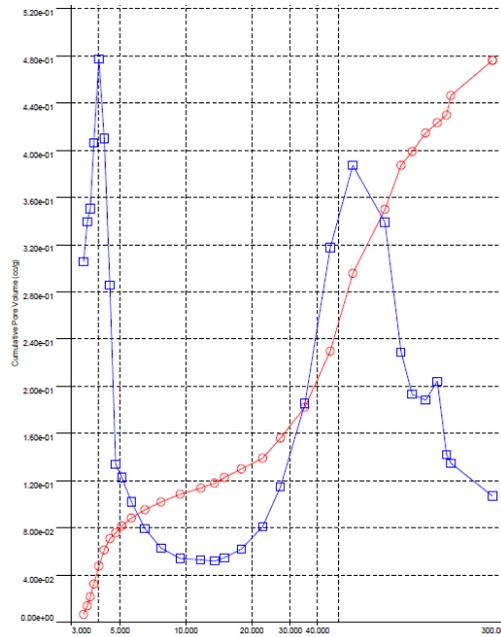
Adsorption studies were carried out on N₂ adsorption isotherms at 77 K, which were measured on Micromeritics' (USA) ASAP-2400 installation after training the samples in vacuum at 1500 °C. These isotherms were used to calculate the total accessible surface by the BET method, the total porosity $\sum V_{\text{pores}}$ with effective sizes up to 100-200 nm (according to the value of adsorption at a relative nitrogen pressure of ~ 0.99), the distribution of the volume of mesopores by characteristic sizes (according to the desorption curve of the isotherm using the BJHV, micropores volume $V_{\text{micropores}}$ and mesopores surface $S_{\text{mesopores}}$ remaining after micropores filling.

RESULTS AND DISCUSSION

The results on the study of the porous structure and specific surface area of Al-HMS mesoporous aluminosilicates with a Si/Al ratio of 20 are presented in figure and table 1.



a



b

Adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of Ni/Al-HMS-bentonite sample with a Si/Al ratio = 20

Table 1 – Physico-chemical characteristics of Ni / Al-HMS-bentonite catalysts with a Si/Al ratio = 20

| Catalyst | SSA, m ² /g | D _{pores} , nm | V _{pores} , cm ³ /g |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|---|
| Ni/Al-HMS(20)-bentonite | 570 | 4,1 | 0,8 |

As follows from the data of Figure 1, the nitrogen adsorption/desorption isotherm for the Ni/Al-HMS (20)-bentonite sample is characterized by a slightly wide hysteresis loop. Nickel promotion of catalysts based on mesoporous aluminosilicate leads to significant changes in the structural characteristics of the catalyst compared to the nitrogen adsorption/desorption isotherm for the Al-HMS (20) sample [20]. There are three peaks observed on the pore effective diameters distribution curve: one of which corresponds to the mesoporous aluminosilicate, the second - to bentonite and the third - to the promoting additive. The sample under study is characterized by a high specific surface area, which is of 570 m²/g.

Hexadecane was used in order to establish the mechanism of heavy petroleum residues hydroisomerization in the presence of a composite based on the mesoporous aluminosilicate and bentonite, promoted by nickel.

Process of hexadecane transformation on the composite on a basis of the promoted mesoporous aluminosilicate was studied in a temperature interval of 300-450 °C, at a feed rates – 1 h⁻¹, under hydrogen pressure and at a hydrogen/raw materials ratio of 100 (vol.). The experimental data are provided in tables 2, 3.

Table 2 – The action of the temperature on the group hydrocarbon-type content of the products of hexadecane transformation on the Ni/Al-HMS(20)-bentonite composite, W_{feed} rate = 1,0 h⁻¹, P_{H2} = 3 MPa

| № | Hydrocarbon-type content | Content by mass % | | |
|---|--------------------------|-------------------|--------|--------|
| | | 300 °C | 350 °C | 450 °C |
| 1 | N-paraffins | 31,98 | 36,39 | 43,02 |
| 2 | Isoparaffins | 45,23 | 39,76 | 12,41 |
| 3 | Arenes | 5,20 | 8,25 | 7,16 |
| 4 | Naphthenes | 8,66 | 8,41 | 15,83 |
| 5 | Olefins | 5,23 | 4,10 | 14,98 |
| 6 | Dienes | 0,70 | 0,80 | 5,30 |
| 7 | Cycloolefins | 2,25 | 2,04 | 0,67 |
| 8 | Cyclodienes | 0,75 | 0,25 | – |

From the experimental data obtained (table 2) it is seen that isomerization process is the main direction of hexadecane transformation under the conditions of low-temperature aluminosilicate catalysis (300 °C). It also should be noted that isometric structures of hexadecane are obtained due to isomerization process, without cracking participation. As the temperature rises from 300 to 350 °C

parallel with isomerization reactions, there are also decomposition, dehydrogenating and hydrogen disproportionation reactions. Marginally there are dehydrocyclization reactions with the formation of aromatic hydrocarbons, which mostly presented by alkylaromatics (polysubstituted alkyl benzenes). Destruction of hexadecane goes on to the n-decane.

The increase in the concentration of n-paraffinic hydrocarbons by 5% is clearly due to a slight shift of equilibrium state paraffin \leftrightarrow isoparaffin to paraffins. However, a significant part of the isoparaffins under these conditions is undergone a decomposition with the formation of olefinic and diene hydrocarbons. At the same time, the released hydrogen is participated in the hydrogenation reactions of cycloolefine and cyclodiene hydrocarbons and partially of arenes with the formation of naphthenes.

Table 3 – Hydrocarbon-type content of gaseous phase, obtained during n-hexadecane hydroisomerization on Ni/Al-HMS(20)-bentonite composite, T = 450 °C, P_{H2} = 3 MPa

| № | Content | Amount by mass % |
|----|-------------------------------------|------------------|
| 1 | H ₂ | 37,30 |
| 2 | CH ₄ | 23,70 |
| 3 | C ₂ H ₄ | 2,00 |
| 4 | C ₂ H ₆ | 2,80 |
| 5 | C ₃ H ₆ | 2,70 |
| 6 | C ₃ H ₈ | 1,30 |
| 7 | i-C ₄ H ₁₀ | 9,80 |
| 8 | C ₄ H ₁₀ | 8,00 |
| 9 | C ₄ H ₈ trans | 0,20 |
| 10 | C ₄ H ₈ cis | 4,00 |
| 11 | C ₅ H ₁₀ | 1,50 |
| 12 | i-C ₅ H ₁₂ | 1,40 |
| 13 | C ₅ H ₁₂ | 5,30 |

The deepening of the cracking of hexadecane during the process at 450 °C is also indicated by the qualitative and quantitative composition of the gas-formation products (table 3), the hydrocarbon composition of which is represented mainly by C₁-C₅ fragments and hydrogen, but the main components of the cracking products are methane and hydrogen, and content of C₄-C₅ isocompounds is of 12, 4 by mass %.

Thus, a nickel-promoted composite based on a mesoporous aluminosilicate of the Al-HMS type and activated bentonite from the Tagan deposit was synthesized for the process of hydroisomerization of n-hexadecane. On the basis of experimental data, it may be said that the process of transformation of normal

paraffinic hydrocarbons in the presence of a composite based on mesoporous aluminosilicate and bentonite occurs as follows: paraffins → olefins → naphthenes → aromatic hydrocarbons. It has been established that the optimal temperature of the process for the hydroisomerisation of n-hexadecane is of 300 °C. The yield of the total amount of isoparaffins is of 45%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасил // Усп. химии. – 1983. – Т. 52, № 12. С. 1921-1973.
- [2] Kitaev L.E., Yushchenko V.V., Nesterenko N.S., Bukina Z.M. Structure and catalytic properties of dealuminated zeolites // Petroleum Chemistry. – 2006. – Vol. 46, N 6. – P. 398-404.
- [3] Коваль Л.М., Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. – Томск: Том. гос. ун-т, 2001. – 50 с.
- [4] Seung-Woo Lee, Son-Kilhm. Hydroisomerization and hydrocracking over platinum loaded ZSM-23 catalysts in the presence of sulfur and nitrogen compounds for the dewaxing of diesel fuel // Fuel. – 2014. – Vol. 134. – P. 237-243.
- [5] Gagea B.C., Lorgouilloux Y., Altintas Y., Jacobs P.A., Martens J.A. Bifunctional conversion of n-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis // Journal of Catalysis. – 2009. – Vol. 265. – P. 99-108.
- [6] Pham T., Le T.H., Nam Huyena, Q. Vinh Tran, Martínez C., Parvulescu V.I. ZSM-5/SBA-15 versus Al-SBA-15 as supports for the hydrocracking/hydroisomerization of alkanes // Catalysis Today. – 2018. – Vol. 306. – P. 121-127.
- [7] Jaroszewska K., Masalska A., Czycz D., Grzechowiak J. Activity of shaped Pt/AlSBA-15 catalysts in n-hexadecane hydroisomerization // Fuel Processing Technology. 2017. Vol. 167. P. 1-10.
- [8] Lee E., Yun S., Park Y.-K., Jeong S.-Y., Han J., Jeon J.-K. Selective hydroisomerization of n-dodecane over platinum supported on SAPO-11 // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – Vol. 20. – P. 775-780.
- [9] Lee H.W., Jeon J.-K., Jeong K.-E., Kim C.-U., Jeong S.-Y., Han J., Park Y.-K. Hydroisomerization of n-dodecane over Pt/Y zeolites with different acid characteristics // Chemical Engineering Journal. – 2013. – Vol. 232. – P. 111-117.
- [10] Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В., Радомская В.И. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов // ЖФХ. – 2007. – Т. 81, № 10. – С. 1814-1819.
- [11] Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevs'ka T., Gun'ko V.M., Ryczkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: Clinoptilolite and mordenite // Microporous and Mesoporous Mater. – 2006. – Vol. 87. – P. 243-254.
- [12] Köhler E.O. Catalytic dewaxing with zeolites for improved profitability of ULSD production // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2007. – P. 1292-1299.
- [13] Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D. Mathematical modelling of "reactor-stabilizer column" system in catalytic dewaxing of straight run and heavy gasoils // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 329. – P. 283-294.
- [14] Mihalyi R.M., Lonyi F., Beyer H.K., Szegedi A., Kollar M., Pal-Borbely G., Valyon J. N-Heptane hydroconversion over nickel-loaded aluminum- and/or boroncontaining BEA zeolites prepared by recrystallization of magadiite varieties // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2013. – Vol. 367. – P. 77-88.
- [15] Henry R., Tayakout-Fayolle M., Afanasiev P., Lorentz C., Lapisardi G., Pirngruber G. Vacuum gas oil hydrocracking performance of bifunctional Mo/Y Zeolite catalysts in a semi-batch reactor // Catal. Today. 2014. Vol. 220-222. P. 159-167.
- [16] Muthukumar G., Garg S., Soni K., Kumar M., Gupta J.K., Sharma L.D., Rama Rao K.S., MuraliDhar G. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15

materials with varying Si/Al ratios // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 114. – P. 103-109.

[17] Vutolkin A.V., Glotova A.P., Zanina A.V., Makhmutova D.F., Maximov A.L., Egazar'yantsa S.V., Karakhanova E.A. Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 supported Ni-Mo sulfide catalysts for HYD and HDS via in situ hydrogen generation through a WGS // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 329. – P. 156-166.

[18] Abdi-Khanghah M., Adelizadeh M., Naserzadeh Z., Zhang Z. N-decane hydro-conversion over bi- and tri-metallic Al-HMS catalyst in a mini-reactor // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 26. – P. 1330-1339.

[19] Chiranjeevi T., Muthukumar G., Gupta J.K., MuraliDhar G. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-HMS materials of varying Si/Al ratios // *Thermochimica Acta*. – 2006. – Vol. 443. – P. 87-92.

[20] Vassilina G., Moisa R., Abildin T., Khaiyrgeldinova A., Umbetkalieva K. Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates // 2016 International Conference on Computational Modeling, Simulation and Mathematics. – Bangkok, Thailand, 2016. – P. 308-311.

REFERENCES

[1] Minachev H.M., Kondratev D.A. Properties and application in catalysis of zeolites of the pentasil // *Usp. him.* 1983. Vol. 52, N 12. P. 1921-1973.

[2] Kitaev L.E., Yushchenko V.V., Nesterenko N.S., Bukina Z.M. Structure and catalytic properties of dealuminated modified zeolites // *Petroleum Chemistry*. 2006. Vol. 46, N 6. P. 398-404.

[3] Koval L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. Synthesis, physicochemical and catalytic properties of high-silica zeolites. Tomsk: Tom. state un-t, 2001. 50 p.

[4] Seung-Woo Lee, Son-Kilhm. Hydroisomerization and hydrocracking over platinum loaded ZSM-23 catalysts in the presence of sulfur and nitrogen compounds for the dewaxing of diesel fuel // *Fuel*. 2014. Vol. 134. P. 237-243.

[5] Gagea B.C., Lorgouilloux Y., Altintas Y., Jacobs P.A., Martens J.A. Bifunctional conversion of n-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis // *Journal of Catalysis*. 2009. Vol. 265. P. 99-108.

[6] Pham T., Le T.H. Nam Huyena, Q. Vinh Tran, Martínez C., Parvulescu V.I. ZSM-5/SBA-15 versus Al-SBA-15 as supports for the hydrocracking/hydroisomerization of alkanes // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 306. – P. 121-127.

[7] Jaroszewska K., Masalska A., Czycz D., Grzechowiak J. Activity of shaped Pt/AlSBA-15 catalysts in n-hexadecane hydroisomerization // *Fuel Processing Technology*. 2017. Vol. 167. P. 1-10.

[8] Lee E., Yun S., Park Y.-K., Jeong S.-Y., Han J., Jeon J.-K. Selective hydroisomerization of n-dodecane over platinum supported on SAPO-11 // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20. P. 775-780.

[9] Lee H.W., Jeon J.-K., Jeong K.-E., Kim C.-U., Jeong S.-Y., Han J., Park Y.-K. Hydroisomerization of n-dodecane over Pt/Y zeolites with different acid characteristics // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 232. P. 111-117.

[10] Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V., Radomskaya V.I. Synthesis, physicochemical and catalytic properties of CBC zeolites // *ZhFKh*. 2007. Vol. 81, N 10. P. 1814-1819.

[11] Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevs'ka T., Gun'ko V.M., Ryczkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: Clinoptilolite and mordenite // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2006. Vol. 87. P. 243-254.

[12] Köhler E.O. Catalytic dewaxing with zeolites for improved profitability of ULSD production // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. P. 1292-1299.

[13] Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D. Mathematical modelling of "reactor-stabilizer column" system in catalytic dewaxing of straight run and heavy gasoils // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 329. P. 283-294.

[14] Mihalyi R.M., Lonyi F., Beyer H.K., Szegedi A., Kollar M., Pal-Borbely G., Valyon J. N-Heptane hydroconversion over nickel-loaded aluminum- and/or boroncontaining BEA zeolites prepared by recrystallization of magadiite varieties // J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. Vol. 367. P. 77-88.

[15] Henry R., Tayakout-Fayolle M., Afanasiev P., Lorentz C., Lapisardi G., Pirngruber G. Vacuum gas oil hydrocracking performance of bifunctional Mo/Y Zeolite catalysts in a semi-batch reactor // Catal. Today. 2014. Vol. 220-222. P. 159-167.

[16] MuthuKumaran G., Garg S., Soni K., Kumar M., Gupta J.K., Sharma L.D., Rama Rao K.S., MuraliDhar G. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. Vol. 114. P. 103-109.

[17] Vutolkin A.V., Glotova A.P., Zanina A.V., Makhmutova D.F., Maximov A.L., Egazar'yantsa S.V., Karakhanova E.A. Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 supported Ni-Mo sulfide catalysts for HYD and HDS via in situ hydrogen generation through a WGSR // Catalysis Today. 2019. Vol. 329. P. 156-166.

[18] Abdi-Khanghah M., Adelizadeh M., Naserzadeh Z., Zhang Z. N-decane hydroconversion over bi- and tri-metallic Al-HMS catalyst in a mini-reactor // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2018. Vol. 26. P. 1330-1339.

[19] Chiranjeevi T., MuthuKumaran G., Gupta J.K., MuraliDhar G. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-HMS materials of varying Si/Al ratios // Thermochimica Acta. 2006. Vol. 443. P. 87-92.

[20] Vassilina G., Moisa R., Abildin T., Khaiyrgeldinova A., Umbetkaliyeva K. Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates // 2016 International Conference on Computational Modeling, Simulation and Mathematics. Bangkok, Thailand, 2016. P. 308-311.

Резюме

Р. М. Мойса, Г. К. Василина, К. М. Умбеткалиева, Т. С. Абильдин

Al-HMS НЕГІЗІНДЕГІ БИФУНКЦИОНАЛДЫ КАТАЛИЗАТОРДЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН Н-ГЕКСАДЕКАНДЫ ГИДРОИЗОМЕРЛЕУ

Мақалада Al-HMS мезокеуекті алюмосиликаты мен Таған кенорнының белсендірілген бентониті негізіндегі никельмен промоторланған композит синтезделген. Синтезделген композиттің қатысында н-гексадеканды гидроизомерлеу процесі өнімдерінің топтық көмірсутегі құрамына температураның әсері және Ni/Al-HMS-бентонит композитінің физика-химиялық сипаттамалары зерттелді. Адсорбциялық зерттеулер Si/Al қатынасы 20-ға тең синтезделген катализаторы (Ni/Al-HMS-бентонит) үлкенменшікті бетімен (570 м²/г) сипатталатыны көрсетті. н-Гексадеканды гидроизомерлеу процесін жүргізу үшін оңтайлы температуралық режим 300 °C екені анықталды, оның осы жағдайда айналуының негізгі бағыты изомерлеу процесі болып табылады. Изопарафиндердің жалпы шығуы 45% құрады.

Түйін сөздер: мезокеуекті алюмосиликат, гидроизомерлеу, депарафиндеу, дизель отыны, жоғары к-парафиндер, темплат.

Резюме

Р. М. Мойса, Г. К. Василина, К. М. Умбеткалиева, Т. С. Абильдин

**ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАДЕКАНА В ПРИСУТСТВИИ
БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ Al-HMS**

В статье синтезирован промотированный никелем композит на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS и активированного бентонита Таганского месторождения. Исследованы физико-химические характеристики композита Ni/Al-HMS-бентонит и влияние температуры на групповой углеводородный состав продуктов процесса гидроизомеризации н-гексадекана в присутствии синтезированного композита. Адсорбционные исследования показывают, что синтезированный катализатор Ni/Al-HMS-бентонит с соотношением Si/Al = 20 характеризуется большей удельной поверхностью (570 м²/г). Установлено, что 300 °С – оптимальный температурный режим для проведения процесса гидроизомеризации н-гексадекана, основным направлением превращения которого в этих условиях является процесс изомеризации. Суммарный выход изопарафинов составил 45%.

Ключевые слова: мезопористый алюмосиликат, гидроизомеризация, депарафинизация, дизельное топливо, высшие н-парафины, темплат.

Г. Б. АУБАКИРОВА, Ұ. Ұ. ҚОЙЛЫБЕК, Т. М. СЕЙЛХАНОВ

Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,
Петропавловск, Республика Казахстан,
Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова,
Кокшетау, Республика Казахстан

СИНТЕЗ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ГОРЧИЧНОГО МАСЛА

Аннотация. В настоящее время известно большое количество синтезированных ингибиторов коррозии, которые обладают высокими значениями защитного эффекта. Однако, все возрастающие требования к их качеству, доступности и дешевизне определяют необходимость проведения целенаправленного совершенствования существующих и поиска новых ингибиторов, обладающих высокой эффективностью, легко получаемых из доступного нефтехимического сырья и экономичных как с позиций их синтеза, так и использования. Поэтому синтез соединений, на основе которых могут быть получены эффективные ингибиторы коррозии, является актуальной задачей. Цель исследования – синтез ингибитора коррозии металла на основе триэтанолamina, хлористого бензила и горчичного масла, определение количественной оценки коррозии металла и эффективности защитного действия ингибитора. Нами был синтезирован новый ингибитор коррозии, определены оптимальные условия для проведения синтеза, установлена структура синтезированного вещества и изучены физические константы. Разработанный ингибитор, благодаря низкой токсичности, водорастворимости и высокой эффективности, имеет хорошие перспективы применения в системах водоснабжения, нефте- и газо-химической промышленности. Полученное вещество можно использовать как ингибитор кислотной коррозии стали. Эффективный и экономически целесообразный ингибитор коррозии стали на основе местного сырья, а также отходов и побочных продуктов химического производства, является научной новизной данной работы.

Ключевые слова: триэтаноламин, хлористый бензил, аминоэфир, эруковая кислота, алкилирование, ингибирующая активность, спектральный анализ, ксантогеновая проба.

Введение. Известно [1], что соли триэтанолamina и высших жирных кислот используются в качестве моющих средств, эмульгаторов, смачивателей и замасливателей. Триэтаноламин (ТЭА) применяется также в качестве ингибитора коррозии. Содержание этих компонентов в составе ингибитора коррозии может обеспечить повышение защитной способности при взаимодействии водной среды в присутствии активатора коррозии – хлорида натрия [2].

С целью получения новых веществ в этом направлении и изучения их антикоррозийных свойств нами была изучена реакция ТЭА с хлористым бензилом.

Четвертичные аммониевые соли обладают выраженной поверхностной активностью и легко образуются алкилированием третичного амина бензилхлоридом [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После проведения синтеза, основанного на реакции взаимодействия триэтанолamina с хлористым бензилом и растительным (горчичным) маслом, нами было получено соединение – четвертичная соль аммония (рисунок 1). Достоинствами данного синтеза является простота проведения эксперимента, реакция идет при комнатной температуре. Мольное соотношение, взятое в реакцию реагентов триэтанолamin, хлористый бензил и горчичное масло 3:3:1, соответственно.

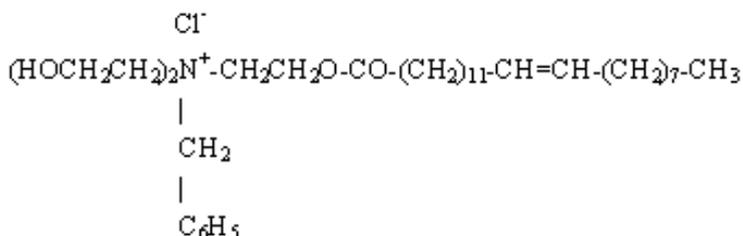


Рисунок 1 – Формула четвертичной соли бензилтриэтанолamиноэфира эруковой кислоты

В полученном аминоэфире атомы кислорода и азота обеспечивают высокую поверхностную активность, а углеводородные радикалы молекул увеличивают степень заполнения поверхности. Хорошая растворимость аминоэфиров в воде способствует проявлению ими ингибирующей активности в водной фазе.

Углеводородные радикалы, обладающие гидрофобными свойствами, направлены в сторону агрессивной среды и отталкивают воду и коррозионно-активные частицы, а также дополнительно экранируют поверхность металла и усиливают ее блокирование.

При определении структуры полученного соединения мы воспользовались литературными данными качественного и количественного состава горчичного масла, определенными методом газохроматографического анализа [4].

В исследуемых жировых композициях идентифицированы эруковая, олеиновая, линолевая, эйкозеновая кислоты (таблица 1) [5].

Для определения и доказательства структуры полученного вещества использовали химические методы анализа – провели качественные реакции на отдельные группы, входящие в состав вещества.

Провели качественные реакции на доказательство в составе синтезированного соединения гидроксильной группы, сложной эфирной группы и бензольного кольца (таблица 2).

Таблица 1 – Жирно-кислотный состав горчичного масла

| Условное обозначение жирных кислот | Массовая доля жирных кислот, % |
|------------------------------------|--------------------------------|
| Эруковая (C _{22:1}) | 42 |
| Олеиновая (C _{18:1}) | 21 |
| Линолевая (C _{18:2}) | 26 |
| Эйкозеновая (C _{20:1}) | 11 |

Таблица 2 – Характерные реакции на функциональные группы, в составе исследуемого вещества – алкилбензилтриэтаноламиноэфира

| Качественные реакции | Реагент | Результаты |
|------------------------|--|---|
| Сложные эфиры | В пробирке нагрели исследуемое вещество с насыщенным раствором солянокислого гидроксилamina в метиловом спирте и оставили стоять на 1 мин. Затем прибавили 1 каплю насыщенного раствора (спиртового) гидроксида калия и осторожно нагревали до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляли 1М соляной кислоты и добавили 3% раствора хлорида железа. | Возникает интенсивное розовое окрашивание. |
| Ароматические углеводы | К хлороформу (над хлоридом меди) прибавили исследуемое соединение, перемешали и пробирку слегка наклонили, чтобы смочить стенки. Затем добавили хлорид алюминия, так чтобы часть порошка попала на стенки пробирки. | Окраску порошка на стенке – красно-оранжевая, раствор – бесцветный. |
| Гидроксильная группа | Окисление хромовым ангидридом, окисление по Джонсу: к 1 мл ацетона добавить исследуемое вещество, затем раствор триоксида хрома в серной кислоте. | Положительная проба на первичный спирт дает помутнение раствора и появление зеленого окрашивания. |
| | Ксантогеновая проба: к исследуемому соединению прибавляют сероуглерод (CS ₂), затем добавляют немного едкого кали, нагревают и приливают раствор сульфата меди. | Возникает ксантогенат меди коричневого цвета. |

Провели спектральный анализ полученного соединения методом ЯМР-и ИК-спектроскопии.

С помощью характеристических частот определили наличие в молекуле различных групп атомов и связей и тем самым провели функционально-групповой анализ.

Результаты исследований приведены на рисунках 2 и 3.

Анализ спектров протонного магнитного резонанса (рисунок 2), а также ядерного магнитного резонанса (рисунок 3) на ядрах углерода-13 (¹³C ЯМР-спектроскопия) продукта реакции взаимодействия триэтанол-аминa с хлористым бензилом получены следующие данные:

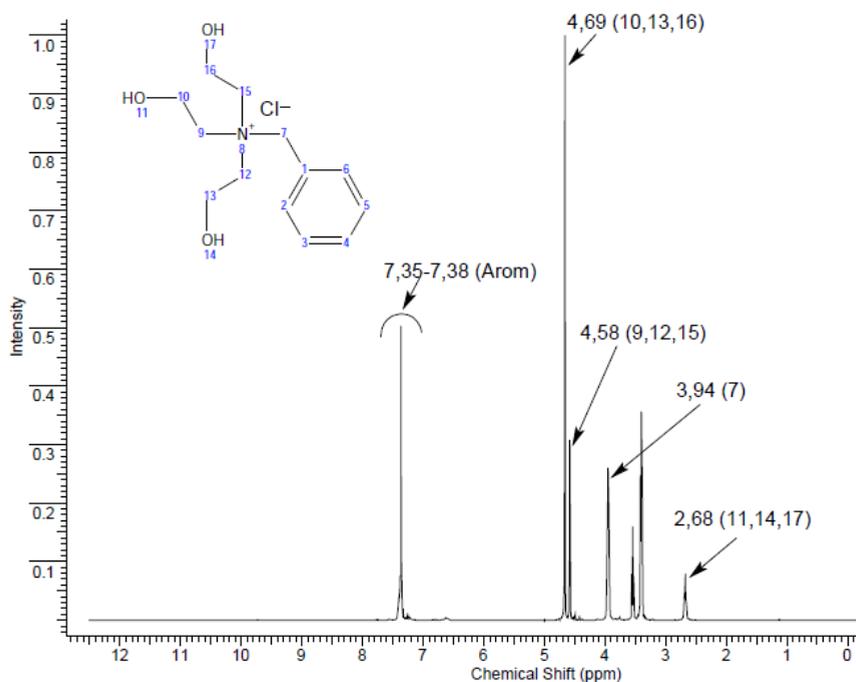


Рисунок 2 – ¹H спектр ЯМР

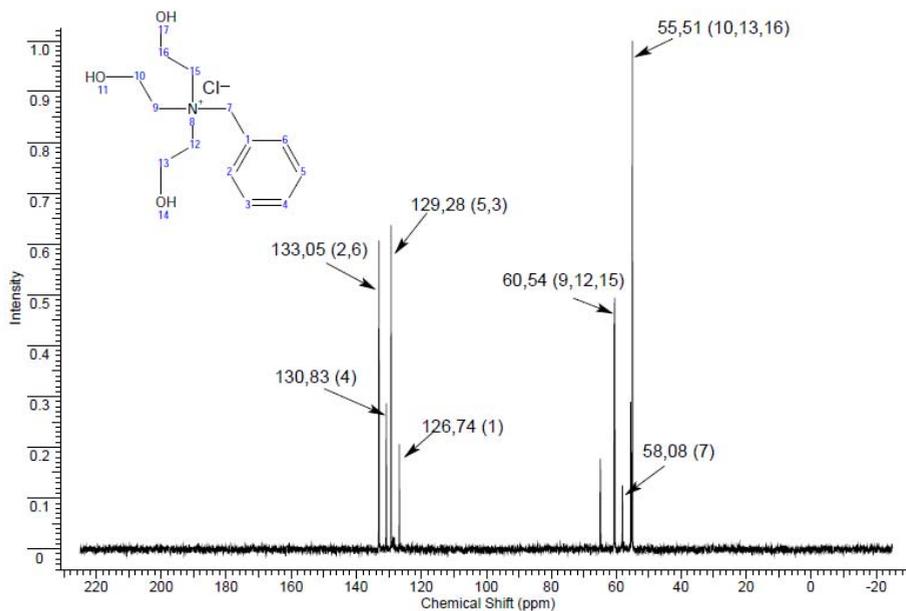


Рисунок 3 – ¹³C спектр ЯМР

В протонном спектре образца при $\delta = 4,69$ м.д. наблюдается триплетный сигнал, который можно отнести к шести протонам симметричных метиленовых групп (Н-10, Н-13, Н-16).

Менее интенсивный сигнал, химический сдвиг которого 4,58 м.д., отвечает протонам эквивалентных CH_2 -групп, непосредственно связанных с атомом азота (Н-9, Н-12, Н-15).

Синглет при 3,94 м.д. можно отнести к протонам Н-7 метиленовой группы. Симметричные гидроксильные группы дают один сигнал в области 2,68 м.д.

В области слабого поля ($\delta = 7,35$ -7,38 м.д.) резонируют протоны ароматического кольца.

При анализе ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода-13 были выявлены следующие химические сдвиги:

В слабопольной части углеродного спектра проявляются сигналы ядер ^{13}C ароматического цикла: $\delta(\text{C-1}) = 126,74$ м.д., $\delta(\text{C-3,5}) = 129,28$ м.д., $\delta(\text{C-4}) = 130,84$ м.д., $\delta(\text{C-2,6}) = 133,05$ м.д.

Симметричным метиленовым группам (С-10,13,16 и С-9,12,15) отвечают сигналы при 55,51 и 60,54 м.д. соответственно. Сигнал при 58,08 м.д. относится к углероду С-7.

Также структуру бензилтриэтаноламиноэфира эруковой кислоты доказали методом ИК-спектроскопии. Результаты приведены на рисунке 4.

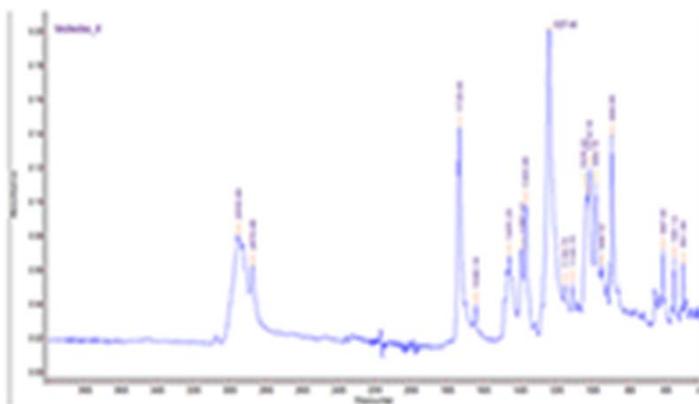
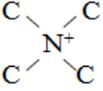


Рисунок 4 – ИК-спектр бензилтриэтаноламиноэфира

В синтезированном соединении спектроскопическим методом были идентифицированы следующие функциональные группы: сложная эфирная, бензольное кольцо, четвертичная соль аммония, что свидетельствует о положительном результате проведенной химической реакции.

Также структуру бензилтриэтаноламиноэфира эруковой кислоты доказали методом ИК-спектроскопии. Результаты приведены на рисунке 4. Были идентифицированы области колебания, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 – Данные ИК-спектра

| Химическая связь | Диапазон частот, см ⁻¹ | Значение инфицированного колебания, см ⁻¹ |
|---|-----------------------------------|--|
| CH ₃ | 2975 - 2950 2885 - 2860 | 2950 - 2870 |
| CH = CH | 1310 - 1290 | 1237 |
| R - COOR | 1730 - 1715 | 1728 |
| C ₆ H ₅ - | 1225 - 950 | 1149 - 1026 |
|  | ~1680 | 1640 |
| C - Cl | 750 - 410 | 607, 545, 497 |

В синтезированном соединении спектроскопическими методами были идентифицированы следующие функциональные группы: сложная эфирная, бензольное кольцо, четвертичная соль аммония, что свидетельствуют о положительном результате проведенной химической реакции.

Определили эффективность действия ингибитора в зависимости от pH среды (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние pH среды на антикоррозионную активность ингибитора, %

| Ингибитор | Среда | |
|------------------------------|-----------------|----------------------|
| | кислая (pH=0,9) | нейтральная (pH=6,5) |
| Алкилбензилтриэтаноланоэфиры | 98,0 | 79,4 |

Выводы. По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Синтезирован новый ингибитор коррозии на основе триэтанолamina, хлористого бензила и растительного масла;
2. На основании проведенных исследований разработали оптимальную методику синтеза алкилтриэтаноланоэфира;
3. С помощью химических и спектральных методов анализа доказана его молекулярная структура;
4. Синтезированный ингибитор коррозии проявляет высокую активность в кислой среде.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фудзия С. Органические ингибиторы коррозии. Коге кагаку дзасси. – 1965. – Т. 68, № 11. – С. 2035-2039.
- [2] Семенова И.В., Флореанович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002.
- [3] Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011.

[4] ГОСТ 51483-99 «Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме». Масла растительные. Методы анализа. – М.: ИП Издательство стандартов, 2001. – С. 151-159.

[5] Корнена Е.П., Калманович С.А., Мартовщук Е.В., Терешук Л.В., Мартовщук В.И., Позняковский В.М. Экспертиза масел, жиров и продуктов их переработки. Качество и безопасность. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2007. – 272 с.

REFERENCES

[1] Fudziya S. Organicheskie inhibitory` korrozii. Koge kagaku dzassi. 1965. Vol. 68, N 11. P. 2035-2039.

[2] Semenova I.V., Floreanovich G.M., Khoroshilov A.V. Korroziya i zashhita ot korrozii. M.: Fizmatlit, 2002.

[3] Markin A.N., Nizamov R.E., Sukhoverkhov S.V. Neftepromy`slovaya khimiya: prakticheskoe rukovodstvo. Vladivostok: Dal`nauka, 2011.

[4] ГОСТ 51483-99 «Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме». Масла растительные. Методы анализа. М.: ИП Издательство стандартов, 2001. С. 151-159.

[5] Kornena E.P., Kalmanovich S.A., Martovshhuk E.V., Tereshhuk L.V., Martovshhuk V.I., Poznyakovskij V.M. Ekspertiza masel, zhirov i produktov ikh pererabotki. Kachestvo i bezopasnost`. Novosibirsk: Sib. univ. izd-vo, 2007. 272 p.

Резюме

Г. Б. Әубәкірова, Ұ. Ұ. Қойлыбек, Т. М. Сейілханов

ҚЫША МАЙЫ НЕГІЗІНДЕ КОРРОЗИЯ ИНГИБИТОРЫН СИНТЕЗДЕУ

Қазіргі уақытта қорғау әсері жоғары болатын синтезделген коррозия ингибиторларының біразы белгілі. Алайда, олардың сапасына, қол жетімділігіне және арзандығына қойылатын барлық өсіп келе жатқан талаптар жоғары тиімділікке ие болу, қол жетімді мұнай-химия шикізатынан жеңіл алынатын және олардың синтезі тұрғысынан да тиімді, сондай-ақ пайдалану тұрғысынан да үнемді жаңа ингибиторларды мақсатты түрде жетілдіру және іздеу қажеттілігін анықтайды. Сондықтан коррозияның тиімді тежегіштері алынуы мүмкін қосылыстардың синтезі өзекті міндет болып табылады. Зерттеудің мақсаты – триэтанолламин, хлорлы бензил және қыша майы негізіндегі металл коррозиясының ингибиторын синтездеу, металл коррозиясының сандық бағалауын және ингибитордың қорғаныш әсерінің тиімділігін анықтау. Біз жаңа коррозия ингибиторын синтезdedік, синтезді жүргізу үшін оңтайлы шарттарды анықтадық, синтезделген заттың құрылымы орнатылды және тежегіштік тиімділігі зерттелді. Дайындалған ингибитордың төмен уыттылығы, суда ерігіштігі және жоғары тиімділігі арқасында сумен жабдықтау жүйелерінде, мұнай және газ-химиялық өнеркәсіптерде қолданылуының келешегі бар екені көрсетілді. Алынған затты болаттың қышқыл ортада коррозиясының ингибиторы ретінде пайдалануға болады. Жергілікті шикізат, сондай-ақ химиялық өндірістің қалдықтары мен жанама өнімдері негізінде болат коррозиясының тиімді және экономикалық тұрғыдан тиімді ингибиторы осы жұмыстың ғылыми жаңалығы болып табылады.

Түйін сөздер: триэтанолламин, хлорлы бензил, амиоэфир, эрук қышқылы, алкилдеу, тежейтін белсенділік, спектрлік талдау, ксантогендік сынама.

Summary

G. B. Aubakirova, U. U. Koilybek, T. M. Seilkhanov

SYNTHESIS INHIBITORS CORROSION ON THE BASIS OF MUSTARD OIL

Currently, a large number of synthesized corrosion inhibitors, which have high values of the protective effect, are known. However, the ever-increasing demands for their quality, availability and low cost determine the need for targeted improvement of existing and search for new inhibitors with high efficiency, easily obtained from affordable petrochemical raw materials and economical both from the point of view of their synthesis and use. Therefore, the synthesis of compounds on the basis of which effective corrosion inhibitors can be obtained is an important task. The aim of the study was the synthesis of a metal corrosion inhibitor based on triethanolamine, benzyl chloride and mustard oil, the determination of a quantitative assessment of metal corrosion and the effectiveness of the protective action of the inhibitor. We have synthesized a new corrosion inhibitor, determined the optimal conditions for the synthesis, determined the structure of the synthesized substance and studied the physical constants. The developed inhibitor due to its low toxicity, water solubility and high efficiency has good prospects for use in water supply systems, oil and gas and chemical industries. The resulting substance can be used as an inhibitor of acid corrosion of steel. An effective and cost-effective inhibitor of steel corrosion based on local raw materials, as well as waste and by-products of chemical production is the scientific novelty of this work.

Key words: triethanolamine, benzyl chloride, amino esters, erucic acid, alkylation, inhibitory activity, spectral analysis, xanthogen assay.

М. Ә. ДӘУРЕНБЕК¹, А. К. МАЖИБАЕВ², Р. К. НАДИРОВ³

¹Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Республика Казахстан,

²Таразский государственный педагогический университет, Тараз, Республика Казахстан,

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

ТЕРМОЛИЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМ ПРЕКУРСОРОМ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СУЛЬФИДОВ

Аннотация. Изучение новых материалов на основе сульфидов различных металлов в настоящее время имеет актуальное значение, поскольку исследования направлены на поиск альтернативных источников энергии, в частности, в солнечной энергетике. Особый интерес представляют некоторые новые материалы продуктов процесса термолиза координационных соединений металлов, а именно: меди, серебра, свинца, цинка и кадмия с прекурсорсодержащими соединениями. В работе приведен эксперимент по получению указанных продуктов на основе метода термического разложения серосодержащих комплексов металлов.

Исследованы комплексные соединения меди, серебра, свинца, цинка и кадмия с серосодержащим прекурсором. Получены термограммы и ИК-спектры вышеназванных соединений.

Исследования позволяют сделать выводы о выборе оптимальных методов синтеза сульфидов перечисленных металлов.

Ключевые слова: сульфиды, термолиз, координационное соединение металлов, серосодержащий прекурсор, синтез новых материалов.

Введение. В настоящее время пристальное внимание уделяется поиску путей диверсификации ключевых отраслей национальной экономики, её отходу от сырьевой направленности развития. Особое значение приобретают исследования, направленные на поиск альтернативных источников энергии. Развитие альтернативных источников энергии тесно связано с поиском и разработкой доступных методов, позволяющих получать новые материалы с оптимальными физико-химическими свойствами [1-4].

Поведение одноптичных координационных соединений при изменении температуры позволяет определять взаимосвязь между составом и строением комплексных соединений и химизмом их разложения, а также предполагает фиксацию ряда интересных процессов, протекающих в твёрдой фазе. Это, в свою очередь, даёт возможность получать новые материалы с оптимальными свойствами.

Результаты, полученные в ходе процесса термического разложения координационных соединений металлов, позволяют расширить современное представление о комплексах серосодержащих соединений, а также выбирать оптимальные методы синтеза новых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовались кристаллическое прекурсорсодержащее соединение 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия одноводный $C_3H_7S_3O_3Na \cdot H_2O$ марки «х.ч.», а также кристаллические соли металлов: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $AgNO_3$, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ марки «х.ч.».

Комплексный термолиз соединений осуществлялся с использованием дифференциально-термического и термогравиметрического методов исследования на дериватографе модели Q – 1000 фирмы MOM (Венгрия) в условиях неизотермического нагрева в атмосфере воздуха. Скорость нагрева 10 К/мин. Одновременно проводилась регистрация кривых ТГ и ДТА.

Анализ графиков ТГ и ДТА и идентификация промежуточных и конечных продуктов разложения методом ИК-спектроскопического анализа позволяет в довольно широких пределах изучить процессы разложения комплексных соединений металлов с серосодержащим прекурсором.

Для нахождения и изучения термодинамических характеристик реакций процесса термолиза серосодержащих комплексных соединений металлов применялся метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Калориметрическое исследование осуществлялось на дифференциально-сканирующем калориметре ДСК-2 «Сетарам» (Франция). Исследуемый материал изготовлялся в виде прессованных таблеток цилиндрической формы из хромированной стали диаметром 5 мм и высотой 3 мм при давлении гидропресса 3,95 т/см². Масса таблетки в керамической лодочке 100 мг – 200 мг; скорость нагрева образца 5 К/мин. В качестве эталонного вещества при калибровке прибора применялся хромовокислый калий $K_2Cr_2O_7$ с молярной теплотой плавления 35,515 кДж/моль и температурой плавления $T_m = 671$ К.

Использование методов калориметрии для определений энтальпий фазовых переходов – довольно трудоёмкий процесс. Поэтому в области средних (673–873 К) и относительно высоких (1073–1273 К) температур для определения теплоты фазовых переходов можно применить менее точный, но более простой метод количественного термического анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На современном этапе весьма востребованы исследования изменений в твёрдофазных процессах, происходящих при нагревании координационных соединений переходных металлов термографическим способом и рядом других методов. Это объясняется тем, что изучение поведения комплексных соединений при изменении температуры свидетельствует не только о наличии их термостабильности, но и позволяет выявить ряд интересных процессов, протекающих в твёрдой фазе, сопровождающих или предшествующих разложению вещества. К этим процессам относятся реакции диспропорционирования, окислительно-восстановительные реакции между

лигандом и центральным атомом и т.п. Изучение комплексных соединений одного типа методами термографии позволяет выделить взаимосвязь между составом и строением соединений, с одной стороны, и химизмом их разложения, с другой.

Состав синтезированных координационных соединений металлов с серо-содержащим прекурсором представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав серосодержащих комплексов металлов

| Соединение | Состав |
|--|--|
| Комплексное соединение меди (II) | $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{HL}^*)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ |
| Комплексное соединение серебра | $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{HL})_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ |
| Комплексное соединение свинца (II) | $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{HL})_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ |
| Комплексное соединение цинка | $\text{Na}[\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ |
| Комплексное соединение кадмия | $\text{Na}_2[\text{Cd}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ |
| *L = $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}_3\text{O}_3\text{Na}$. | |

Исследование процесса разложения комплексных соединений металлов с серосодержащим прекурсором проводили при помощи методов ТГ, ДТА, ИК-спектроскопического анализов.

Имеющийся небольшой пик при температуре 410 К на термограмме комплексного соединения меди $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{HL})_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 1) означает отщепление двух молекул кристаллизационной воды, что приводит к упрощению ИК-спектра комплекса в областях δ_{OH} - и ν_{OH} -колебаний. Отделение двух молекул воды подтверждается также расчетом уменьшения массы на кривой ТГ.

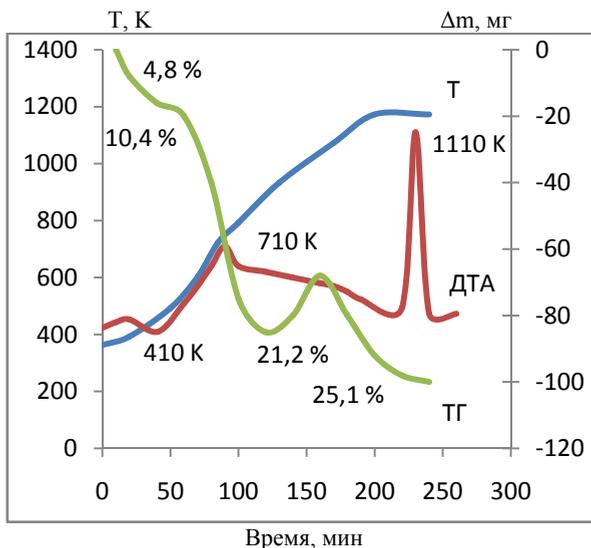


Рисунок 1 – Термограмма серосодержащего комплекса меди (II)

Экзотермический эффект при температуре 710 К означает деструкцию координированных молекул серосодержащего соединения. ИК-спектр материала, выдержанного при температуре 710 К, указывает на отсутствие полос, отвечающих колебаниям ν_{CS} и ν_{CH} и свидетельствует о разрыве связей C–S и C–H.

На рисунке 2 представлен ИК-спектр серосодержащего комплекса меди (II) после прокаливания.

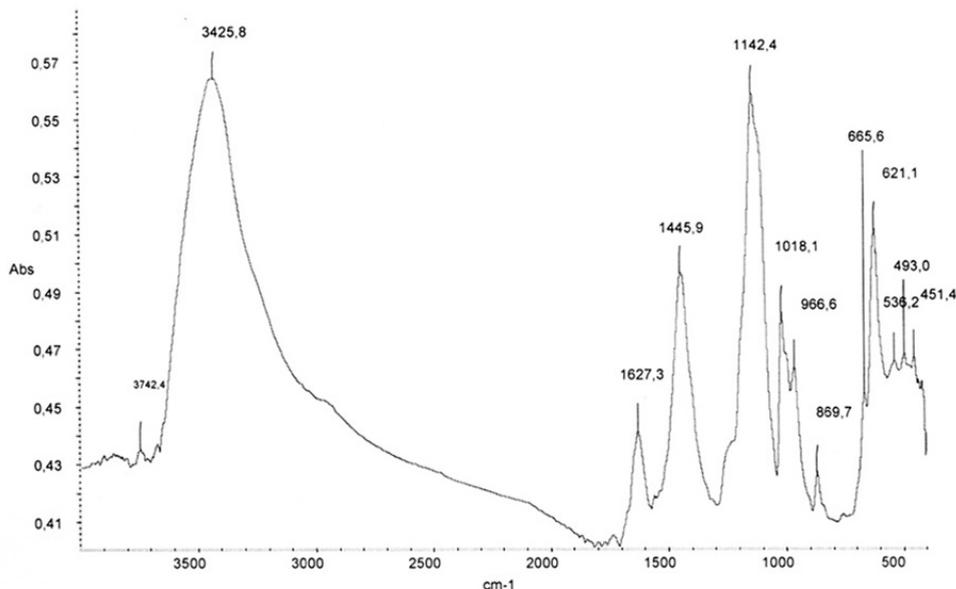


Рисунок 2 – ИК-спектр серосодержащего комплекса меди (II) после прокаливания

ИК-спектр образцов, выдержанных при температуре 710 К, выявляет появление полос, соответствующих колебаниям $\nu_{SO_4^{2-}}$ и $\delta_{SO_4^{2-}}$. Возникновение данных полос связано с окислением сульфоновой группы серосодержащего соединения SO_3^{2-} в сульфат ион и образованием сульфата натрия Na_2SO_4 . Дальнейшее повышение температуры нагревания материала образца комплексного соединения меди проявляется образованием на термограмме широкого эндозффекта при температуре 1110 К.

Процесс термолиза серосодержащего комплексного соединения меди имеет многоступенчатый характер, что подтверждается сложной линией кривой ДТА термограммы серосодержащего комплекса меди.

Отметим, что в окончательном варианте разложения материала образца соединения меди были обнаружены незначительные вкрапления металлической меди. Это, вероятно, имеет отношение к взаимодействию между CuO и Cu_2S . В связи с этим обстоятельством можно утверждать, что образование меди в данной системе затрудняется реакционным процессом. Экзо- и эндозффекты при температурах 710 и 1110 К являются экстремальными,

определяющими суммарный процесс, включающий более незначительные стадии.

На термограмме серосодержащего комплекса серебра явно выражены два эндоэффекта при температурах 430 и 571 К (рисунок 3). Первый эндоэффект относится к процессу отделения двух молекул кристаллизационной воды, что выражается уменьшением массы образца на 5,1 % (кривая ТГ). Кстати, повышение температуры образца комплексного соединения серебра приводит к упрощению ИК-спектра комплекса в областях δ_{OH} - и ν_{OH} -колебаний. На рисунке 4 изображен ИК-спектр серосодержащего комплекса серебра.

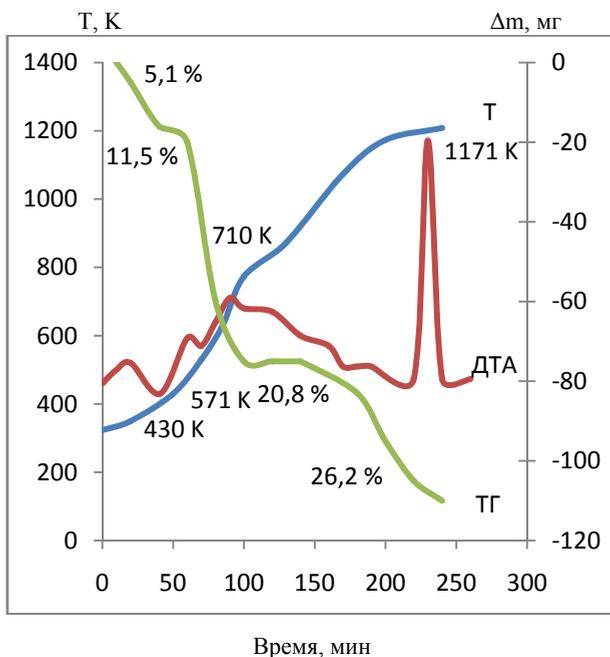


Рисунок 3 – Термограмма серосодержащего комплекса серебра

Эндоэффект при температуре 571 К, вероятно, имеет отношение к началу распада координационных молекул прекурсорсодержащего соединения и разрывом связей С–S и С–Н, завершающегося при температуре 710 К. Наличие процесса деструкции подтверждается и расчётными данными уменьшения массы образца на 35,0 %.

Экзотермический эффект при температуре 571 К соответствует окислению сульфит иона SO_3^{2-} координированных молекул прекурсорсодержащего соединения до сульфат ионов SO_4^{2-} . Этот факт подтверждается полосами поглощения в ИК-спектрах образцов при температуре 710 К в диапазоне от 999 до 671 см^{-1} . Слабый экзоэффект при температуре 1075 К относится к началу процесса плавления $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$.

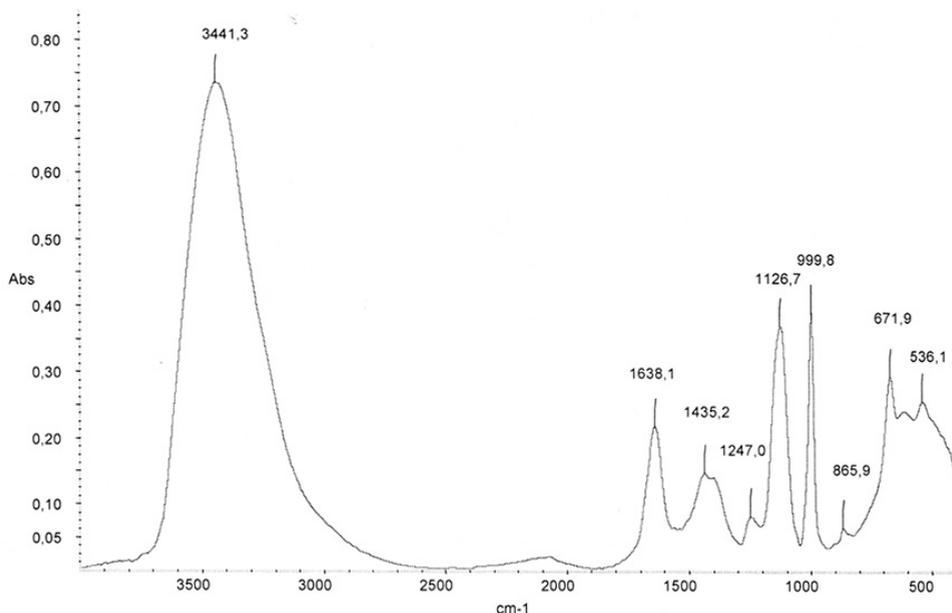


Рисунок 4 – ИК-спектр серосодержащего комплекса серебра после прокаливания

Последующее нагревание образца приводит к образованию соединения $\text{Ag}_4\text{Na}_2\text{S}_3$, скорее всего, являющегося частью состава $2\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Na}_2\text{S}$. Значительный эндоэффект при температуре 1171 К на термограмме серосодержащего комплекса серебра, вероятно, связан с плавлением сульфата натрия образующегося в процессе термического разложения.

Из термограммы прекурсорсодержащего соединения свинца состава $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{HL})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ следует, что эндотермический эффект выражен при температурах 395 и 510 К (рисунок 5). К экзотермическим эффектам относятся пики термограммы при температурах 710, 1030, 1070 К. Природа эффектов при температурах 395 и 501 К обусловлена последовательным отщеплением сначала одной, а затем двух молекул воды. Этот феномен подтверждается и уменьшением массы вещества соответственно на 4,6 и 12,8 % (кривая ТГ).

Данные ИК-спектра материала образца комплексного соединения свинца, выдержанного при температуре 710К, отражают отсутствие полос поглощения, отвечающих колебаниям связей С–S и С–Н. ИК-спектр комплексного соединения свинца после прокаливания показан на рисунке 6.

Наличие пика при температуре 745К соответствует окислению сульфида свинца в его оксид. Изотермический эффект при температуре 1070К обусловлен окислением сульфида свинца, завершающегося образованием сульфата свинца PbSO_4 [6].

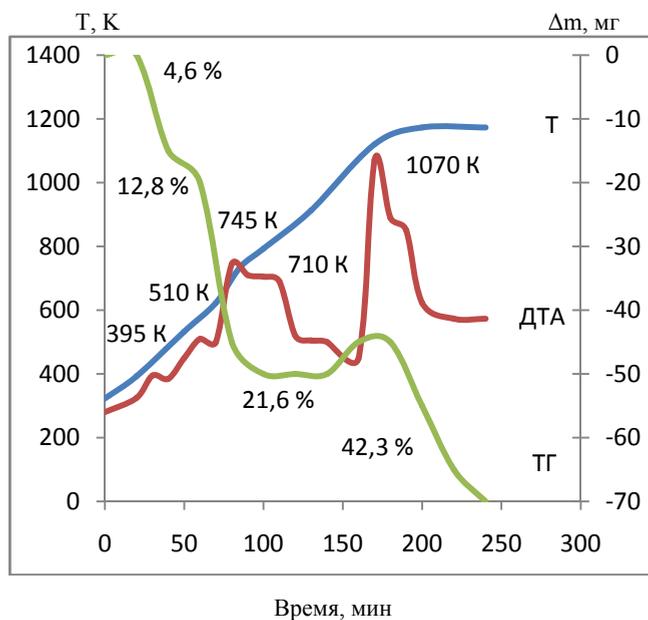


Рисунок 5 – Термограмма серосодержащего комплекса свинца (II)

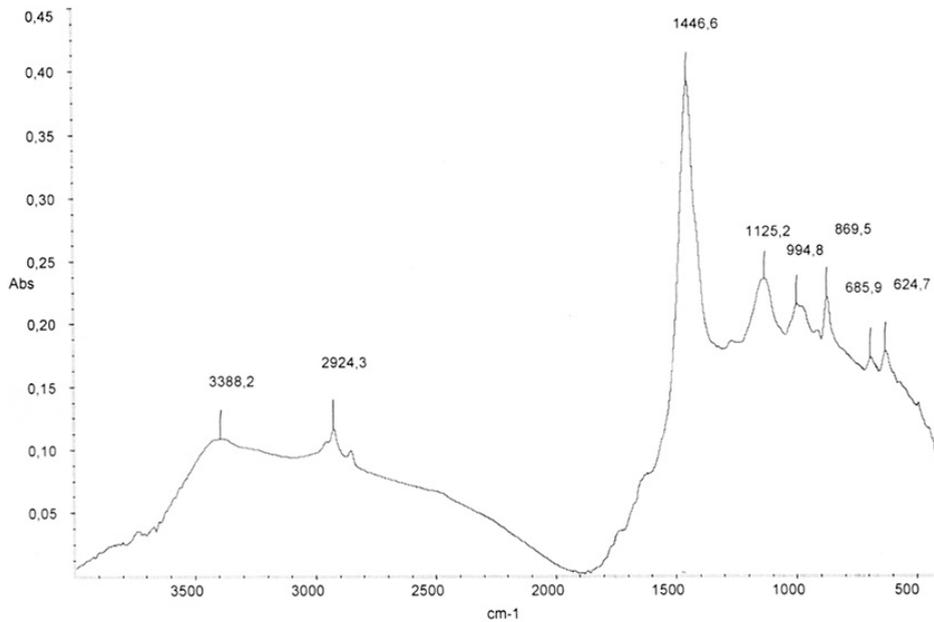


Рисунок 6 – ИК-спектр комплексного соединения свинца (II) после прокаливания

Термограмма прекурсорсодержащего комплекса цинка $\text{Na}[\text{Zn}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ представлена на рисунке 7. Процесс разложения комплекса начинается с одновременного удаления сначала одного моля, а затем двух молей воды. Этот эффект присутствует при температуре 365 К и подтверждается расчетом потери массы на 7,58 % (кривая ТГ). Эндозффект при температуре 425 К указывает на отделение двух молекул координированной воды из соединения, сопровождающееся снижением массы на 21,09 %. [7]. Экзоэффект при температуре 565 К обусловлен окислением сульфит иона SO_3^{2-} соединения до сульфат ионов SO_4^{2-} .

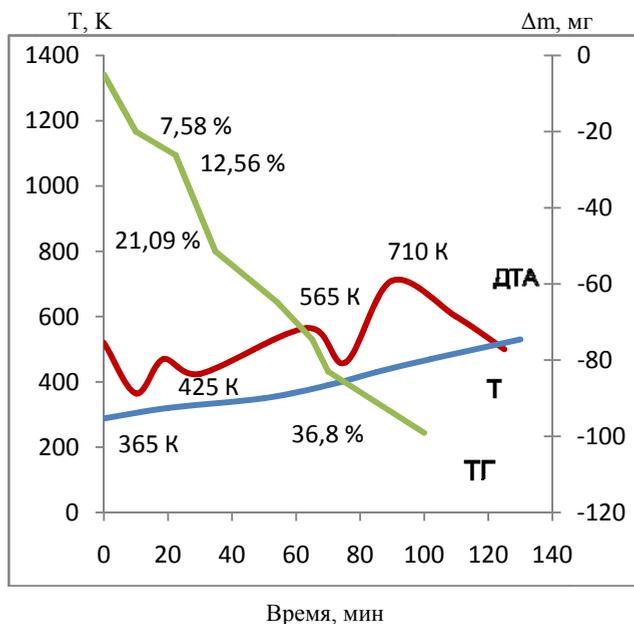


Рисунок 7 – Термограмма серосодержащего комплекса цинка

Выявленный экзоэффект при температуре 565 К свидетельствует о начинающемся процессе деструкции молекул прекурсорсодержащего соединения. Этот вывод базируется и на данных расчета уменьшения массы на 36,8 % (кривая ТГ). Процесс деструкции завершается пикообразным экзотермическим эффектом при температуре 710 К. При исследовании ИК-спектров материала образца при температуре 710 К выявлено отсутствие полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям групп С–S и С–Н.

Термограмма координационного состава комплекса кадмия представлена на рисунке 8. Кривая ДТА указывает на два эндотермических эффекта при температурах 365 и 395 К. Вероятно, они обусловлены процессами дегидратации, т.е. удалением кристаллизационной воды и ее внутрисферных молекул. Это явление подтверждено упрощением ИК-спектров в области

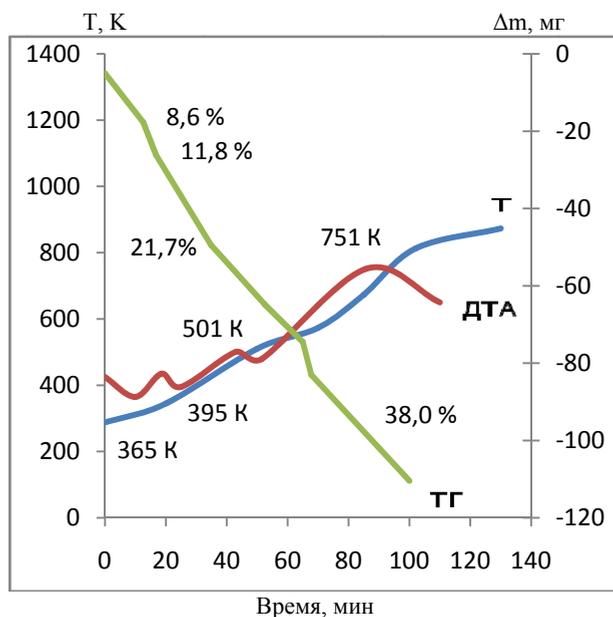


Рисунок 8 – Термограмма серосодержащего комплекса кадмия

валентных и деформационных колебаний δ_{OH^-} и ν_{OH^-} , причем дегидратация проходит каскадно, с отщеплением сначала одного, а затем двух молей воды. Процесс подтверждается снижением массы соединения соответственно на 8,6 и 11,8 % на кривой ТГ.

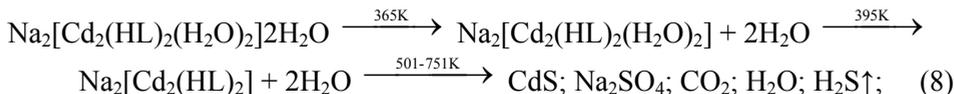
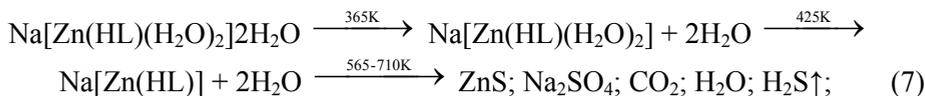
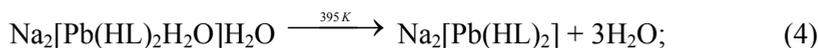
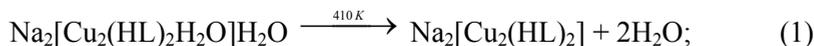
Так как процесс термолитиза проводился в атмосфере окислителя (кислород воздуха), то можно сделать вывод, что эти эффекты вызваны процессами окисления органической части лиганда и иона комплексообразователя [7, с. 254]. Экзотермический эффект при температуре 501 К отвечает началу процесса деструкции координированных молекул серосодержащего комплексного соединения. Этот вывод основан на расчете потери массы образца на 38,0 % по кривой ТГ.

Вполне вероятно, как и в случае с прекурсорсодержащим соединением цинка, что процесс деструкции комплексного состава кадмия завершается интенсивным экзотермическим эффектом при температуре 751 К. Исследование ИК-спектров показало отсутствие полос поглощения и при температуре 751 К образца что соответствует валентным и деформационным колебаниям групп C–S и C–H.

Выводы. Из проведенного термолитиза указанных серосодержащих соединений можно сделать вывод: процесс термического распада прекурсорсодержащих комплексных соединений металлов – сложный и многоступенчатый процесс, проходящий с существенными изменениями в исследуемой системе. Например, можно утверждать, что первым этапом термического разложения соединений является их частичная или полная дегидратация. В

следующем этапе выгорает органическая часть лиганда с последующим образованием соответствующего сульфида металла. Далее, при повышении температуры, окисляется сульфид металла в его оксид; исключение составляет прекурсорсодержащий комплекс серебра, для которого термическое разложение завершается образованием сульфида серебра (I).

Результаты дериватографического анализа и ИК-спектроскопии твердых продуктов представляют общую схему разложения термолиза серосодержащих комплексов металлов:



Исследуя результаты реакции методами ИК-спектроскопии, были выявлены 3 основные стадии процесса термического разложения серосодержащих комплексов металлов: первая – дегидратация, вторая – деструкция координированных молекул соединения с получением сульфида металла и третья – последующие термические преобразования сульфидов. Значительный интерес представляют первые две основные стадии, связанные с образованием сульфидов и оксидов металлов.

Опираясь на полученные результаты исследований, можно утверждать, что образование основного твердофазного продукта (сульфида металла) определяется, в первую очередь, внутренней структурой комплексообразователя, тогда как характер летучих соединений термолиза зависит от природы координированных и внешнесферных анионов. Химизм разложения серосодержащих комплексов различных металлов типичен, а температура распада соединений, для стадии деструкции, колеблется в интервале 521–710 К.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Боднар И.В., Полубок В.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Сергинов М.С. Структуры на основе полупроводниковых соединений $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_n\text{S}_m$ // Физика и техника полупроводников. – 2004. – № 38. – С. 202-206.

[2] Бачериков Ю.Ю., Корсунская Н.Е., Кладько В.П., Венгер Е.Ф., Баран Н.П., Кучук А.В., Жук А.Г. Структурные превращения в $\text{ZnS}:\text{Cu}$ в процессе термического отжига // Физика и техника полупроводников. – 2012. – № 46. – С. 198-203.

[3] Крылов П.Н., Романов Э.А., Федотова И.В. Влияние термоотжига на структуру нанокристаллических пленок сульфида цинка // Физика и техника полупроводников. – 2011. – № 45. – С. 127-131.

[4] Корсунская Н.Е., Бачериков Ю.Ю., Стара Т.Р., Кладько В.П., Баран Н.П., Полищук Ю.О., Кучук А.В., Жук А.Г., Венгер Е.Ф. Особенности легирования порошкообразного ZnS примесью Mn в процессе синтеза и последующего отжига // Физика и техника полупроводников. – 2013. – № 47. – С. 702-709.

[5] Оспанов Х.К., Мажибаев А.К. Дифференциально-термический анализ комплекса Cu^{2+} с 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия // Перспективные научные исследования: Матер. Междунар. конф., София, Болгария, 2010. – С. 14-17.

[6] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 743 с.

[7] Мажибаев А.К., Оспанов Х.К., Сугурбекова Г.К. Термический анализ комплексов Zn^{2+} и Cd^{2+} с 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия // Химический журнал Казахстана. – 2010. – № 1. – С. 252-255.

REFERENCES

[1] Bodnar I.V., Polubok V.A., Rud V.Yu., Rud Yu.V., Serginov M.S. Struktury na osnove poluprovodnikovyyh soedinenii $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_n\text{S}_m$ // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2004. N 38(2). P. 202-206.

[2] Bacherikov Yu.Yu., Korsunskaya N.E., Kladko V.P., Venger E.F., Baran N.P. Strukturnye prevrashcheniya v $\text{ZnS}:\text{Cu}$ v protsesse termicheskogo otzhiga // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2012. N 46(2). P. 198-203.

[3] Krylov P.N., Romanov E.A., Fedotova I.V. Vliyanie termootzhiga na strukturu nanokristallicheskikh plenok sulfida tsinka // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2011. N 45(1). P. 127-131.

[4] Korsunskaya N.E., Bacherikov Yu.Yu., Stara T.P., Kladko V.P., Baran N.P., Polishchuk Yu.O., Kuchuk A.V., Zhuk A.G., Venger E.F. Osobennosti legirovaniya poroshkoobraznogo ZnS primesyu Mn v protsesse sinteza i posleduyushchego otzhiga // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2013. N 47 (5). P. 702-709.

[5] Ospanov Kh.K., Mazhibayev A.K. Differentsialno-termicheskiy analiz kompleksa Cu^{2+} s 2,3-dimerkaptopropanulfonatom natriya. «Perspektivnye nauchnye issledovaniya»: Materialy Mezhdunarodnoi konferentsii. Sofiya, 2010. P. 14-17.

[6] Ahmetov N.S. Obshchaya i neorganicheskaya himiya. M.: Vysshaya shkola, 2001. 743 p.

[7] Mazhibayev A.K., Ospanov Kh.K., Sugurbekova G.K. Termicheskiy analiz kompleksov Zn^{2+} i Cd^{2+} s 2,3 – dimerkaptopropanulfonatom natriya // Chimicheskiy zhurnal Kazakhstana. 2010. N 1. P. 252-255.

Резюме

М. Ә. Дәуренбек, А. К. Мажипбаев, Р. К. Надиоров

СУЛЬФИДТЕРДІ СИНТЕЗДЕУДІҢ БАЛАМАЛЫ ӘДІСІ РЕТІНДЕ КҮКІРТТІ ПРЕКУРСОРЛЫ МЕТАЛДАРДЫҢ КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ТЕРМОЛИЗИ

Әртүрлі металдардың сульфидтерінің негізіндегі жаңа материалдарды зерттеу энергияның альтернативті (балама) энергия көздерін, атап айтқанда, күн энергетикасын іздеуге бағытталғандықтан, қазіргі уақытта зерттеулердің мәні өзекті мәні бар металдардың, атап айтқанда: мыс, күміс, қорғасын, мырыш және кадмий координациялық қосылыстары термолизі процесі өнімдерінің кейбір жаңа материалдары ерекше қызығушылық танытуда. Жұмыста эксперимент құрамында күкірт бар металдардың кешендерін термиялық ыдырату әдісінің негізінде жүргізілді.

Металдарды термиялық ыдырату әдісімен құрамында күкіртті прекурсорлар бар мыстың, күмістің, қорғасынның, мырыштың және кадмийдің кешенді қосылыстары зерттелді. Жоғарыда аталған қосылыстардың термограммалары алынды.

Түйін сөздер: сульфидтер, термолиз, координациялық қосылыстар, күкірт құрамды прекурсорлар, жартылай өткізгіштік қасиеттері.

Summary

M. A. Daurenbek, A. K. Mazhibaev, R. K. Nadirov

THERMOLYSIS OF METALS COMPLEX COMPOUNDS CONSISTING A SULFUR-CONTAINING PRECURSOR AS AN ALTERNATIVE METHODS FOR THE SULFIDES SYNTHESIS

Currently it has an actual value to study new materials based on sulphides of various metals since the researches are aimed on searching for alternative energy sources, in particular, solar energy. There is particular interest on some new materials produced by the process of metal coordination compounds thermolysis, namely copper, silver, lead, zinc and cadmium including precursor compounds. During the study it was carried out an experiment based on the thermal decomposition method for sulfur-containing metal complexes.

Complex compounds of copper, silver, lead, zinc and cadmium including a sulfur-containing precursor were studied by the of metals thermal decomposition method. It was obtained the thermograms of the abovementioned compounds.

The study allows to conclude about the choice of optimal methods for the sulfides synthesis.

Key words: sulfides, thermolysis, metal coordination compound, sulfur precursor, semiconductor properties.

ZH. K. KAIRBEKOV¹, K. O. KISHIBAEV², I. M. JELDYBAYEVA^{1,2},
D. Z. ABILMAZHINOVA², ZH. A. BAIMOLDA²

¹SSE Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan,

²Kazakh State Women's Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

METHOD OF PRODUCING HUMIC SUBSTANCES FROM LOW-MINERALIZED SULFIDE SILT MUDS (PELOIDS)

Abstract. In this paper is describes a method of producing humic substances from Saki low-mineralized sulfide silt mud. It is shown that the yield of humic substances from therapeutic muds using this method reaches 6-6.5%. Also the initial peloid and humic substances isolated from it were investigated by IR spectroscopic analysis. The nature of the functional groups of substances were determined by the number and position of the peaks in the IR absorption spectra. The suggested method of producing humic products from low-mineralized sulfide silt muds (peloids) makes it possible to obtain purified, therapeutically highly effective, ecologically-economically advantageous products for physical therapy in the conditions of resorts.

Key words: sulfide silt muds, peloid, humic substances, fulvic acids, hyatomelanic acids, method for producing, Saki deposit.

Introduction. Pelotherapy or mud therapy is one of the most ancient methods of treatment by natural factors, which have the greatest adaptogenic potential, being habitual stimuli, have a pronounced training effect [1, 2].

Pelotherapy can be considered a universal method of healing the body, since the range of diseases for which a positive effect is observed is quite wide [3]. Therapeutic muds have an immunomodulatory effect, causing natural adaptive responses of the human body [4, 5], has anti-inflammatory, desensitizing, antitumor [2, 6, 7], analgesic and resorptional action [8], improve hemodynamics and lymphodynamics, reduce the activity of both exudative and infiltrative processes, and soften the adhesive structures [9]. Mud therapy is successfully used in the treatment of various pathologies; in arthritis, respiratory diseases, dermatological diseases, gastrointestinal diseases, gynecological disorders, ulcer cruris, hepatitis, inflammatory respiratory diseases, periodontium [10].

The therapeutic effects of mud are due to the combination of the effect of closely related thermal, mechanical, chemical and biological factors. Depending on the physico-chemical composition of muds, the severity of the biological responses of each of them is different. The literature describes studies concentrated on the study of the composition of therapeutic muds, but they all characterize the mineral component of mud, and almost do not discuss the functional ability of the organic component. The lack of knowledge of the organic substances of therapeutic muds caused their underestimation in the mechanism of action on the body [11].

If several years ago humic substances were used mainly in agriculture and animal husbandry, today their use has proven to be highly-demanded in phar-

macy. The study of their physico-chemical and pharmacological properties will improve the effectiveness and accessibility of pelotherapy for patients, make treatment dosed. Peloid products are easier packed and transported; they do not require special conditions for their storage. In the mud baths, waste material (mud) is disposed of, although valuable substances are stored in it. The active components isolated from these “wastes” can later be used to isolate humic substances and produce peloid products.

The Kazakhstan market of medicines is full of antioxidants of foreign origin, which affects their final price paid by the consumer. The country needs domestic products which can make a worthy competition. Thus, research on the creation of innovative products based on humic substances, peloids, is of particular importance and relevance.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

In this regard, we investigated the isolation of humic substances of low-mineralized sulfide silt muds of the Saki Lake by the method [7, 9].

The Saki mud deposit is located in the Saki District of the Republic of Crimea, 45 km north-west of the city of Simferopol and 20 km east of the city of Yevpatoria. The deposit is a coastal, drainless one, with an artificially regulated hydrological and hydrochemical regime. Balance reserves of therapeutic muds are as follows: in the East (Resort) basin there are 986,000 m³ and in the West (Factory) basin 3,735 m³.

Externally, mud looks like a homogeneous high-plastic mass of dark gray color, with black interlayers, with the smell of hydrogen sulfide and with a small sediment of the liquid phase.

Humidity of dirt is low – 38.14%, volume weight – 1.73 g/cm³, shear resistance is 1,973 dyn/cm² at the rate of 1,500-1,400 dyn/cm². The heat capacity, depending on the magnitude of humidity, is small 0.51 cal/g-grad, the reaction of environment is neutral (pH – 7.45), and the oxidation-reduction potential is negative (Eh – 180 mV). The hydrophilic colloidal complex in its value (22.27% of dry matter) turned out to be slightly less compared to the usual one for natural Saki mud (25%). Impurity of mineral particles with a size of 0.25-5.0 m is 2.5% with the rate of no more than 3%; mineral inclusions larger than 5 mm are absent. Balneologically valuable components were found in mud: organic substances – 3.28% on dry matter; iron sulfides – 0.69% on dry matter; salinity of the mud solution refers to the category of the salt-saturated type – 187.505 g/dm³; boric acid – 0.115 g/dm³, which corresponds to the conditional performance. Heavy metals are contained in small quantities, including the most toxic ones – lead, cadmium, zinc and copper.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In order to destruct mineral complexes and remove sulfides, carbonates and other mineral components, native mud was treated with a 2M solution of hydrochloric acid without thermal exposure in order to prevent the destruction of organic substances (figure 1).

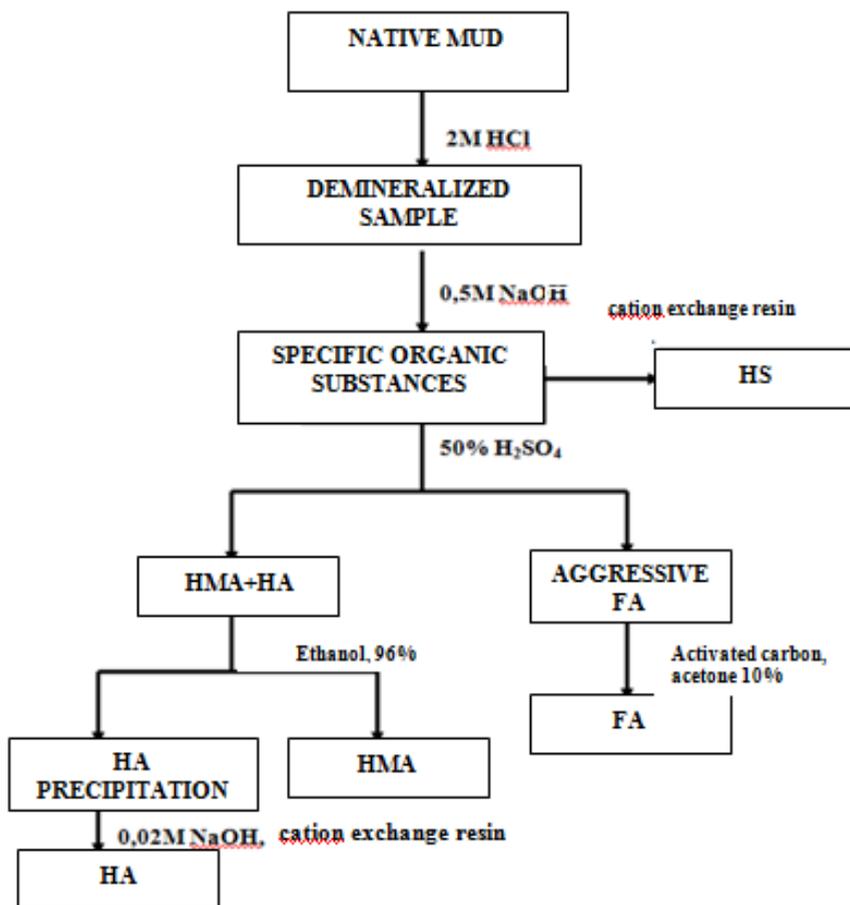


Figure 1 – Scheme of isolation of humic substances of low-mineralized sulfide silt muds: HA – humic acids, FA – fulvic acids, HMA – hymatomelanic acids, HS – humus substances (acids)

In order to obtain more pure products, the extraction of specific organic substances was carried out with a 0.5 M solution of sodium hydroxide in peloid – solvent ratio of 1:10 no more than three times, since in subsequent portions the amount of mineral components increases significantly.

At this stage, the extract containing the amount of fulvic, hymatomelanic and humic acids – humus acids was obtained. In order to obtain this product, we abandoned the salt additives provided by the method of D.S Orlov. The extract, which represents a mixture of sodium salts of humus acids, was transferred to the H-form, passing through a cation exchange resin. The product was brought to the air-dry state at a temperature of 35-40°C using forced ventilation.

For further fractionation of specific organic substances, the precipitate was filtered and a 50% solution of sulfuric acid was added to the filter to pH = 1.0 (universal indicator). The liquid from the precipitate was decanted, filtered and

transferred to the adsorbed state on activated carbon, after which they were purified by the method of Forsyth (Forsyth W.G.L., 1947). A fraction was removed from the coal with a solution of 0.5 M sodium hydroxide solution and transferred to the H-form using a cation exchange resin, controlling the constancy of pH on the ionomer. The product was dried at a temperature not exceeding 35°C. At this stage a fraction of fulvic acids was obtained.

The residue on the filter after separation of the fulvic acid fraction was washed with water until a negative reaction to sulfate ions and exhaustive extraction with ethanol was carried out until pale yellow color of the extractant (fraction of humatomelanic acids). After vacuum distillation of the maximum possible amount of solvent, humatomelanic acids were converted into the sodium form by dissolving in 0.02 M sodium hydroxide solution and precipitated by adding sulfuric acid to pH = 1.0. Then they were dried at a temperature of 35-40°C using forced ventilation.

The residue on the filter after alcohol extraction is humic acids, which constitute the main part of humic substances. It was dissolved in a minimum amount of 0.02 M sodium hydroxide solution, and then precipitated with sulfuric acid. In order to obtain a low-ash product, reprecipitation was carried out twice, after which the alkaline solution was passed through a cation exchange resin and dried.

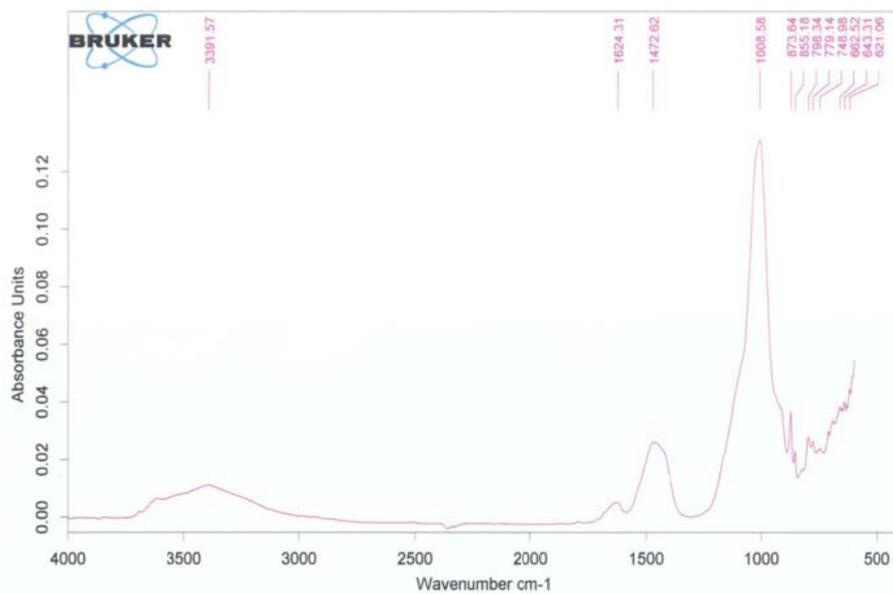
In order to obtain solutions of humic substances of peloids, accurately weighed portions of individual fractions of humic substances were poured with a certain amount of 0.05 M NaOH. A flask with the products was placed in a water bath, left for a day until the substance was completely dissolved. It was once filtered through a paper filter (white tape), the pH was adjusted to 7.4, and then diluted with purified water to 100 ml.

The yield of humic substances from therapeutic muds according to this method given in the scheme (figure 1) reaches 6-6.5%, which is identical compared to other similar papers [12].

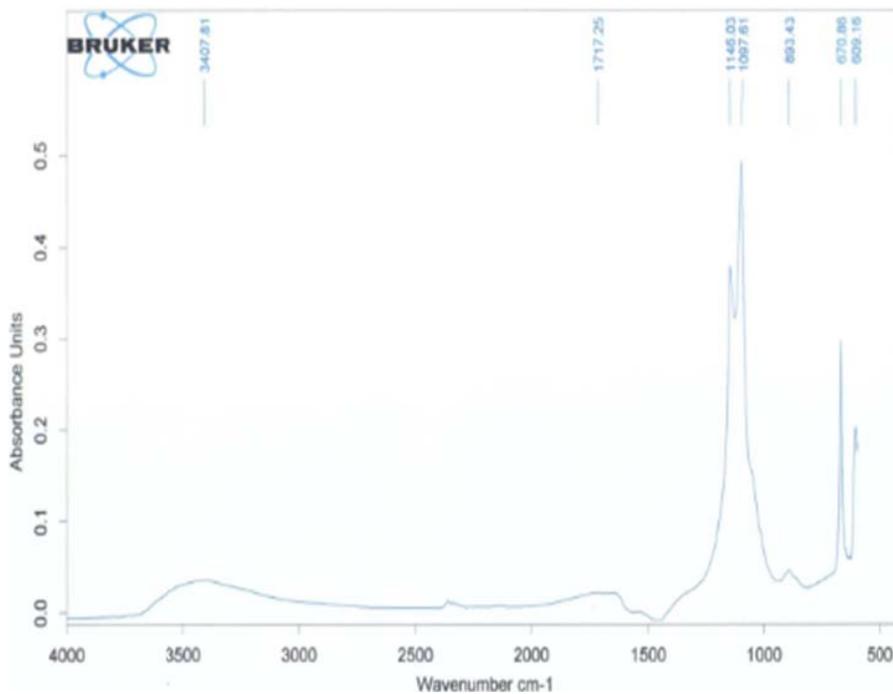
Further, using the IR spectroscopic method of analysis, we investigated the initial peloid and humic substances isolated from it using the method described above (figure 2). The analysis was carried out on the equipment named Tensor II by Bruker (USA), the spectra were recorded in the range of 600-3600 cm^{-1} using a diffraction grating.

Infrared spectroscopy has several advantages over spectroscopy in the visible and ultraviolet regions, since it allows tracing the changes in all the main types of bonds in the molecules of the substances under study. Taking into account the number and position of peaks in the IR absorption spectra, it is possible to estimate the nature of the functional groups of substances (qualitative analysis), and the intensity of the absorption bands — their relative quantitative ratio [13].

As can be seen from figure 2, 12 absorption peaks in the region of 3391-621 cm^{-1} were detected in the initial peloid spectrum, and only 7 peaks in the region of 3407-609 cm^{-1} were detected in the humic acid spectrum. According to the IR spectra of the initial peloid and humic acid isolated from it, common absorption bands in the region of 3400 cm^{-1} are revealed, which is caused by the



a)



b)

Figure 2 – IR spectra of a) initial peloid and b) humic substance of peloid

presence of primary amyls, which is manifested due to C=O vibrations of carbonyl of the amide group O=C=N, which indicates preservation of humic acids of individual protein fragments in the molecules. In the spectra of the peloid, the absorption bands in the region of 1625 cm⁻¹ indicates the presence of a C=C bond conjugated with phenyl, the absorption band of 1475 cm⁻¹ corresponds to stretch vibrations of the aromatic ring (pulsating vibrations of the carbon skeleton), the absorption band of 1008.58 cm⁻¹ corresponds to aromatic compounds, planar deformation vibrations of C-H in the region of 1070-1000 (9.35-10.00) cm⁻¹, 5 peaks in the region of 873.64-748.98 cm⁻¹ correspond to the nitro compounds R-NO₂ in the region of 920-830 (10.88-12.05) and to the nitrates of RO-NO₂ (variable intensity bands) and in the region of ~660 (~15.15) correspond to the nitrosamines R₂N-N = O, ~620 (~16.13) δ_{O=C-N}, amides IV. The remaining 5 peaks related to both peloids and humic substances in the region of 693.43-609.15 cm⁻¹ confirm the presence of alkynes ≡C-H. In the spectrum of humic acid, an absorption band appeared in the 1717.25 cm⁻¹ region, which corresponds to the stretch vibrations of the carbonyl group, α, β-unsaturated C=C-COOH.

Analysis of the molecular structure of humic substances of peloids using IR spectroscopy showed that their macromolecule consists of frame olefin and aromatic fragments with a large proportion of unoxidized aliphatic groups, as well as the content of an aromatic structure with a significant content of carboxyl groups.

Conclusion. Thus, the proposed method for producing humic products from low-mineralized sulfide silt muds (peloids) makes it possible to obtain purified, therapeutically highly effective, ecologically-economically advantageous products for physical therapy in the conditions of resorts.

REFERENCES

- [1] Dubishev A.V., Menshih L.V. The study of the human dimensional phenomena of pumps in the eclectic function // Proceedings of the Samara scientific center RAN. Samara, 2010. Vol. 12, N 1(8). P. 2023-2026 (in Rus.).
- [2] Leshchinsky A.F., Zuza Z.I. Peloido-pharmacotherapy at the time of infectious diseases. Kiev, 1985. 184 p. (in Rus.).
- [3] Kalenin S.V. Physiology of groats as a specific non-specific adaptation practice / Question of resort health. 1999. N 6. P. 35-37 (in Rus.).
- [4] Healing Organisms // Question of resort health. 2003. N 4. P. 52-53 (in Rus.).
- [5] Mechhestenko O.N. Griji is a gene of biogenic stimulants, the mechanism of a single action // Provictor. 1998. N 6. P. 54-57 (in Rus.).
- [6] Suramfer M.J. Smoking, estrogen and prevention of hear disease in women // Mayo elin, proc. 1989. Vol. 84. P. 1553-1557.
- [7] Semyonova M.A. Chemico-pharmaceutical and organizational-economic discovery of the application of humic acid peloids: candidate 's abstract of Pharmacological Sciences Samara, 2006. 20 p. (in Rus.).
- [8] Shustov L.P. Extracellular sulphide treatment and obosnovanie in clinical practice. Lukomsky IV General physiotherapy: manual. Minsk, 2004. 327 p. (in Rus.).
- [9] Shustov L.P. Extracascular sulphide clays and their derivative additives. Tomsk, 1996. 182 p. (in Rus.).

[10] Agaplov A.I., Mezevalova N.I., Avvakumova N.P. Pelioidopreparations of gum rhaya as a prophylactic effect of eeloidotherapy in recent cases // Actual problems of organization of child and adolescent nursing and leisure in resort areas. Ann.-Nation-Practical Conference, located at the 100th resort of Anand, Anania, 1998. P. 29-31 (in Rus.).

[11] Chukov S.N. Structural-functional parameters of organic matter in the conditions of anthropogenic activity. SPb.: St. P. S. U. P., 2011. 216 p.

[12] Avvakumova N.P., Glubokova M.N., Katunina E.E. The study of antioxidant properties of humic acid pelloids // Samara state medical university. 2013. P. 1160-1162 (in Rus.).

[13] Use of IR spectroscopy in medicine, ecology and pharmacy / Under the editorial Prof. A. V. Karagaplova. Tver: Triada, 2003. 216 p. (in Rus.).

Резюме

*Ж. Қ. Қаирбеков, Қ. О. Кішібаев, И. М. Джелдыбаева,
Д. З. Абилямжинова, Ж. А. Баймолда*

ЛАЙ СУЛЬФИДТІ БАТПАҚТАН (ПЕЛОИД) ГУМИНДІК ЗАТТАРДЫ БӨЛІП АЛУ ӘДІСІ

Мақалада «Сақ» кен орнынан алынған лай сульфидті батпақтан гуминді заттарды бөліп алу әдісі сипатталған. Бұл әдіс бойынша емдік батпақтан бөлініп алынған гуминді заттардың шығымы 6-6,5% дейін жететіндігін көрсетті. Сонымен қатар бастапқы пелоид пен одан бөлініп алынған гуминдік заттардың ИҚ-спектроскопиялық талдауы зерттелді. ИҚ сіңіру спектрлеріндегі шыңдардың саны мен орналасуы қарай табиғи функционалдық топтар анықталды. Лай сульфидті батпақтан алынған (пелоид) гуминдік препараттарды бөліп алу әдісі арқылы шипажайлар жағдайында физиотерапия үшін тазартылған, терапевтикалық тиімділігі жоғары, экологиялық-экономикалық тиімді препараттар алуға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: лай сульфидті батпақ, пелоид, гуминдік заттар, фульво қышқылы, гиматомелан қышқылы, бөліп алу әдісі, «Сақ» кен орны.

Резюме

*Ж. К. Каирбеков, К. О. Кішібаев, И. М. Джелдыбаева,
Д. З. Абилямжинова, Ж. А. Баймолда*

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

Описан способ получения гуминовых веществ из Сакской низкоминерализованной иловой сульфидной грязи. Показано, что выход гуминовых веществ из лечебных грязей по данной методике достигает 6-6,5 %. А также ИК-спектроскопическим анализом исследованы исходный пелоид и гуминовые вещества, выделенные из него. По числу и положению пиков в ИК-спектрах поглощения определены природа функциональных групп веществ. Предлагаемый способ получения препаратов гуминового ряда из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей (пелоидов) позволяет получить в условиях курортов очищенные, терапевтически высокоэффективные эколого-экономически выгодные препараты для физиотерапии.

Ключевые слова: иловые сульфидные грязи, пелоид, гуминовые вещества, фульвокислоты, гиматомелановые кислоты, методика, Сакское месторождение.

*M. M. MATAEV¹, G. S. PATRIN², K. Zh. SEITBEKOVA¹,
Zh. Y. TURSINOVA¹, M. R. ABDRAIMOVA¹*

¹Kazakh State Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan,

²Institute of Engineering Physics and Radio Electronics Siberian Federal University,
Krasnoyarsk, Russia

SYNTHESIS AND X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE CHROMITE-MANGANITES

Abstracts. In this work synthesized new chromite-manganite phases using sol-gel method and their composition was studied by X-ray method. Chromium oxide, manganese oxide, yttrium oxide, metal carbonates, citric acid and glycerin were used as starting materials. It is shown that the use of citric acid and glycerol as precipitant, giving a positive effect to monophasic samples. Precipitate was subjected to homogenizing roast in the temperature range from 600 to 1100°C, reaching the level of sintering samples were controlled by the basis of X-ray diffraction profiles. All the X-ray reflection lines have been successfully indexed according to the orthorhombic perovskite structure with space group: Pbnm (62) and with the following parameters: $Y_{(1-x)}MgCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, ($x \approx 0,7$) – $a=5.557$, $b=7.515$, $c=5.252$ Å, $Z = 4$; $Y_{(1-x)}BaCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, ($x \approx 0,7$) – $a=9.102$, $b=5.533$, $c=7.330$ Å, $Z = 4$; $Y_{(1-x)}SrCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, ($x \approx 0,7$) – $a=7.109$, $b=7.436$, $c=6.756$ Å, $Z = 4$.

Keywords: chromium complex, sol-gel process, crystal structures, nanostructures, doping, X-ray diffraction.

Introduction. The increasing demand to reduce the dependency on fossil-fuels has necessitated advancements in device-related materials for alternative energy technologies. Solid oxide fuel cells (SOFCs) may play an important role in the future of energy technology, as they are able to produce energy by direct chemical-to-electrical conversion of oxygen and hydrogen or hydrocarbon fuels with high efficiency and relatively little emission of greenhouse gases [1, 2]. When operated in reverse, the fuelcell functions as an electrolyzer, effectively storing the energy obtained by splitting water into hydrogen and oxygen for future power generation [3]. Typically, SOFCs must be operated at high temperatures of around 800–1000°C, primarily in order to overcome the slow kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) ($O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$) at the cathode, which results in a high cathodic overpotential at lower temperatures [4, 5]. Even at higher temperatures, the slow kinetics of the ORR is a major contributor to the overall resistance of the SOFC, resulting in decreased device efficiency [4]. High temperature operation of the SOFC causes accelerated material degradation and high operational costs. A key material property that correlates with the ORR is the surface exchange coefficient k^* , as higher k^* values correspond to more rapid splitting of the O_2 and incorporation into the cathode, which in turn correlates with more efficient overall ORR. A cathode with a higher value of the surface exchange coefficient k^* and correspondingly improved ORR activity would allow for lower temperature

operation of the SOFC, which in turn improves fuelcell lifetime by slowing material degradation. Such cathode improvements would increase the economic incentive for large scale commercialization of SOFC technology [5]. Perovskite oxides have presented themselves as the most promising alternative materials to precious metal alloys for SOFCs, [6–8] with materials such as $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) appearing widely in commercial SOFCs [8-10]. Similar perovskites also appear to be very promising for aqueous electro-catalysis, with materials such as $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (BSCF) and $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ displaying record high ORR [11] and oxygen evolution reaction (OER) [12] activities, respectively. This work seeks to discover high activity perovskite cathode materials that are also stable under SOFC operating conditions.

EXPERIMENTAL

When using the sol-gel method, nanoparticles, porous structures with an ordered and disordered arrangement of pores, nano coatings, fiber and monolithic structures can be obtained [13]. The process consists of the following stages:

Stage 1. Formation of sol. Hydrolysis and polycondensation of monomer compounds.

Stage 2. Formation of gel. At this stage, the formation of a spatial gel grid takes place. At the same time, there is a sharp increase in the viscosity of the solution. In an acidic environment, hydrolysis is faster than polycondensation. Therefore, in the initial stages, chains are mainly forming, and then there is a branching of chains and their cross-linking. Large spherical particles are forming in alkaline medium.

Stage 3. The aging of gel (syneresis). There is a seal structure of the gel, the compression of mesh and the selection of the gel solvent. This stage can take several days. First, separate particles of silicon oxide are forming in the system. Then their coalescence proceeds with the formation of large porous structures. Initially, a small number of pores with a large diameter are forming in the material. As the gel syneresis proceeds, the number of pores increases, and the pores become thinner.

Stage 4. Drying. The liquid is removing from the spatial structure of the gel. If the removal of solvent occurs in the supercritical conditions, the formed aerogel. If you carry out drying at an elevated temperature, a denser structure is formed- xerogel [13].

When using the sol-gel method, different types of nano composites can be synthesizing. For example, the scheme of the synthesis of nano composites such as "chromite – manganite's" is showing in figure 1.

The formation of new phases was controlled by the method of X-ray phase analysis produced by X-ray diffractometer Miniflex 600 (Rigaku) using $\text{CuK}\alpha$ radiation filtered by the filter ($U = 30 \text{ kV}$, $J = 10 \text{ mA}$, the rotation speed of 1000 pulses per second, time constant = 5 sec., the range of angles 2θ from 5 to 900). Radiographs of the synthesized polycrystalline powders were indicated by

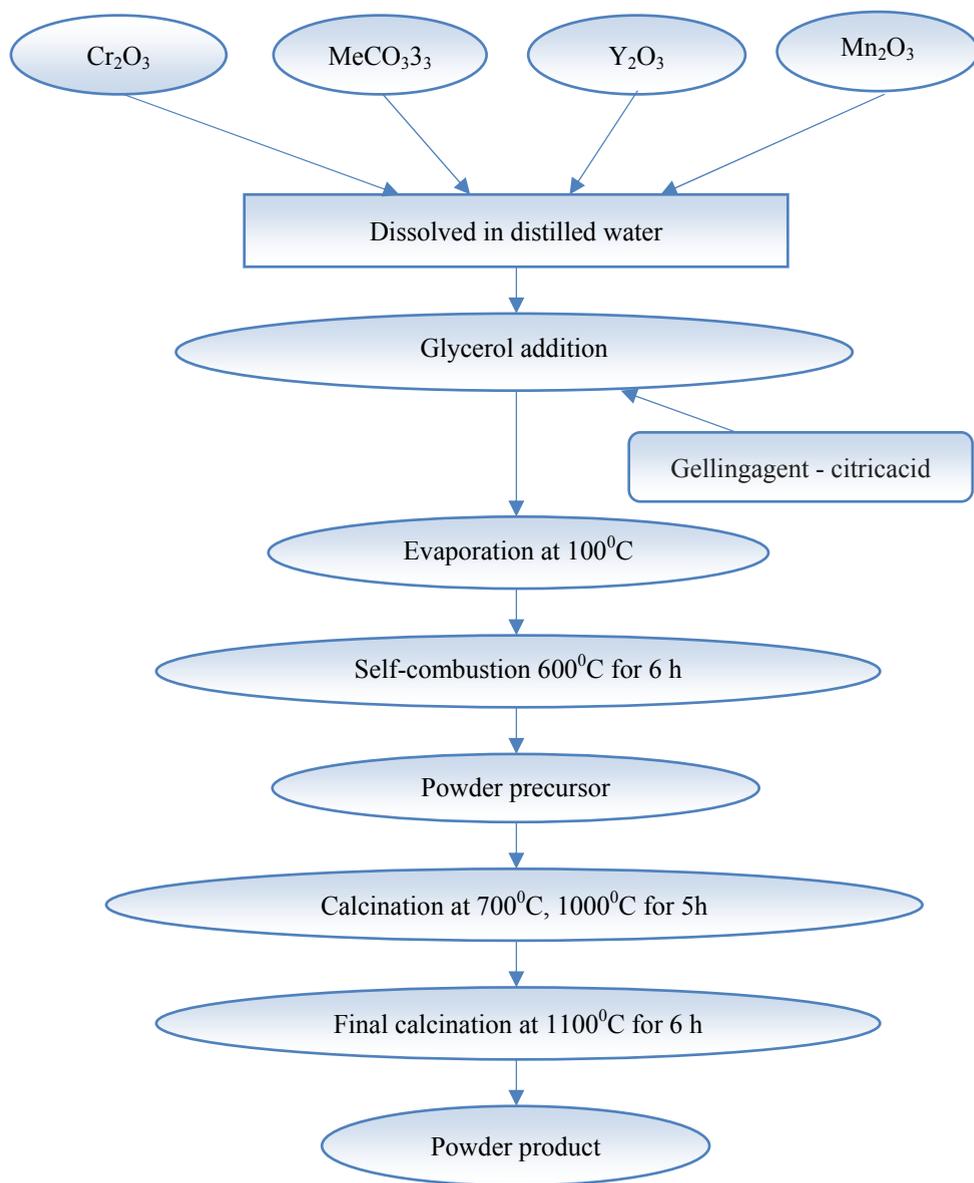
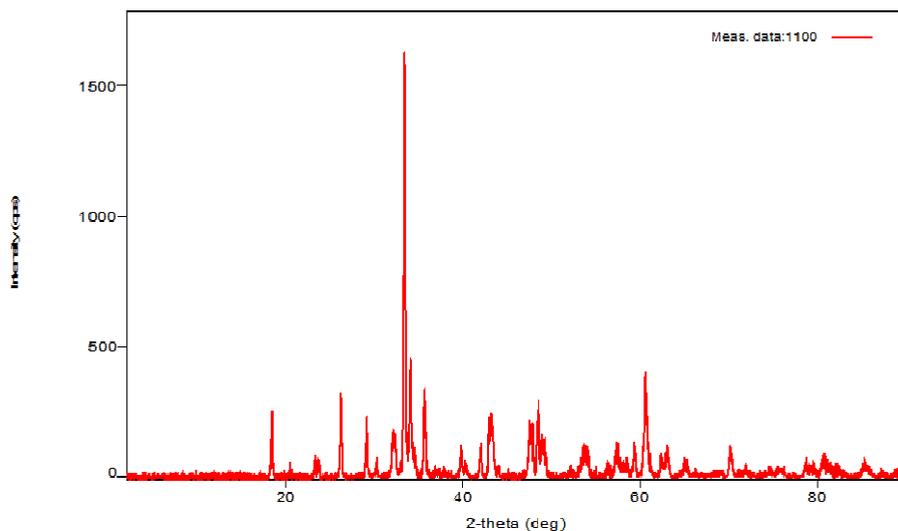


Figure 1 – Synthesis scheme for nanocomposites of chromite-manganites using the sol-gel method

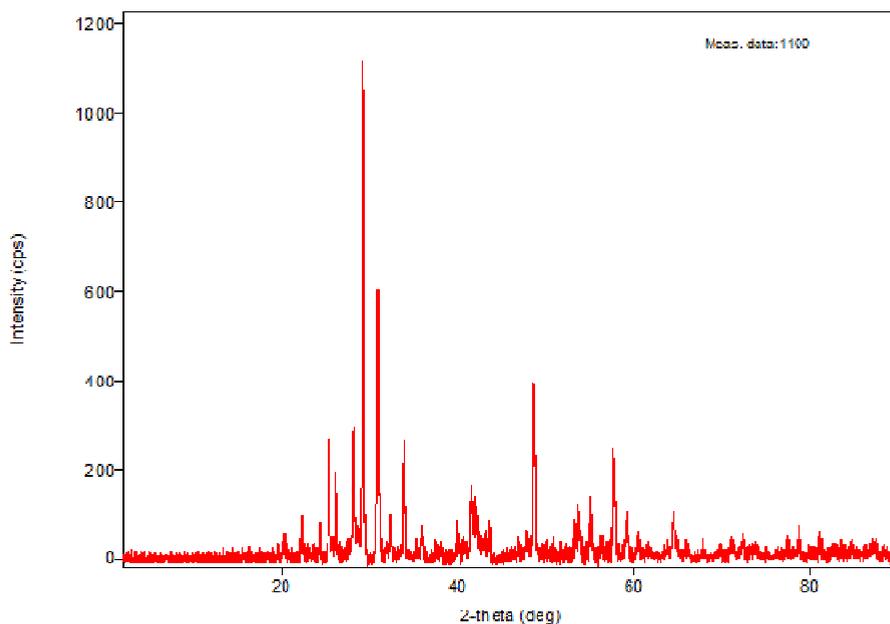
the homology method (homologue is a distorted structure type of perovskite). The density of chromite – manganites was determined by the pycnometric method according to GOST 2211-65. Toluene served as indifferent liquid. The density of the chromite – manganite's were measured 4–5 times and data were averaged [14].

RESULTS AND DISCUSSION

Powder X-ray diffraction patterns (refer with: figure 2a–c) show that the samples show single phase and indexed (refer with: table 1) in the cubic structure with Fm-3m (225) group space.



a) X-ray picture of powder $Y_{(1-x)}MgCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, ($x \approx 0.7$)



b) X-ray picture of powder $Y_{(1-x)}BaCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, ($x \approx 0.7$)

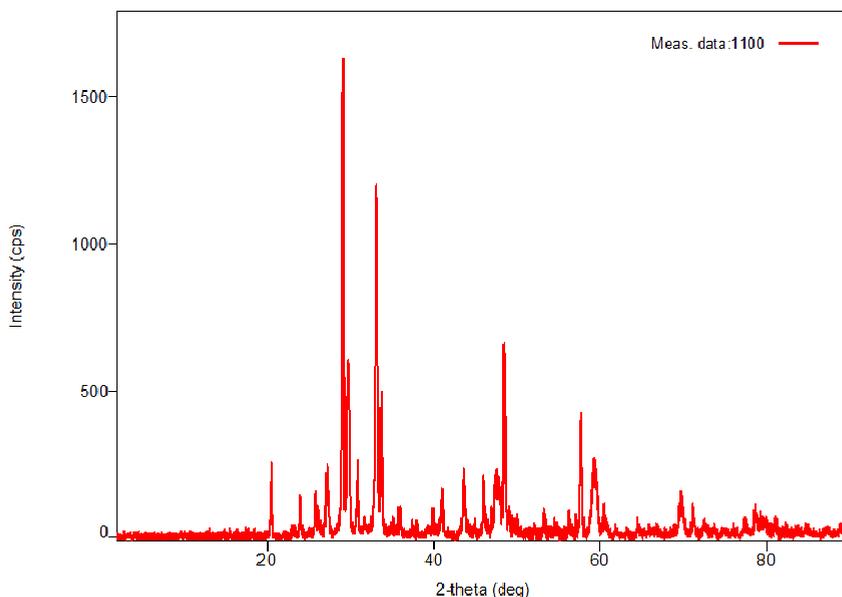
c) X-ray picture of powder $Y_{(1-x)}SrCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3, (x \approx 0,7)}$

Figure 2 – XRD patterns of perovskites chromite-manganites:

a) $Y_{(1-x)}MgCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3, (x \approx 0,7)}$, б) $Y_{(1-x)}BaCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3, (x \approx 0,7)}$, c) $Y_{(1-x)}SrCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3, (x \approx 0,7)}$

The data of the X-ray diffraction of the synthesized chromite-manganites are presented in table 1.

Table 1 – Indexing of radiographs of synthesized phases

| № | [°2Th.] | d[Å] | Int. [%] | $10^4/d^2$ exp. | hkl | $10^4/d^2$ teor. |
|---|---------|-------|----------|-----------------|---------|------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $Y_{(1-x)}MgCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3, (x \approx 0,7)}$ | | | | | | |
| 1 | 20.59 | 4.310 | 0.6 | 538.32 | (0,1,1) | 538.24 |
| 2 | 23.17 | 3.835 | 2.7 | 679.94 | (1,0,1) | 679.81 |
| 3 | 23.69 | 3.753 | 2.9 | 709.97 | (0,2,0) | 709.85 |
| 4 | 26.07 | 3.415 | 20.3 | 857.47 | (1,1,1) | 857.39 |
| 5 | 31.94 | 2.799 | 20.9 | 1276.42 | (2,0,0) | 1276.33 |
| 6 | 33.38 | 2.682 | 100.0 | 1390.22 | (1,2,1) | 1390.19 |
| 7 | 34.04 | 2.632 | 24.7 | 1443.54 | (0,0,2) | 1443.44 |
| 8 | 34.16 | 2.623 | 10.5 | 1453.46 | (2,1,0) | 1453.40 |
| 9 | 36.32 | 2.472 | 0.4 | 1636.45 | (2,0,1) | 1636.36 |
| 10 | 37.74 | 2.382 | 0.9 | 1762.45 | (1,0,2) | 1762.39 |
| 11 | 38.31 | 2.348 | 0.7 | 1813.86 | (2,1,1) | 1813.77 |

| <i>Continuation of table 1</i> | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|---------|---------|---------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 12 | 39.67 | 2.270 | 3.8 | 1940.65 | (1,1,2) | 1940.56 |
| 13 | 39.86 | 2.260 | 2.2 | 1957.87 | (0,3,1) | 1957.79 |
| 14 | 40.15 | 2.244 | 2.2 | 1985.88 | (2,2,0) | 1985.81 |
| 15 | 41.89 | 2.155 | 5.5 | 2153.30 | (0,2,2) | 2153.22 |
| 16 | 43.13 | 2.095 | 8.3 | 2278.41 | (1,3,1) | 2278.35 |
| 17 | 43.82 | 2.064 | 2.2 | 2347.36 | (2,2,1) | 2347.28 |
| 18 | 45.04 | 2.011 | 0.6 | 2472.72 | (1,2,2) | 2472.66 |
| 19 | 47.37 | 1.918 | 18.8 | 2718.33 | (2,0,2) | 2718.25 |
| 20 | 48.47 | 1.877 | 14.3 | 2838.38 | (0,4,0) | 2838.27 |
| 21 | 48.78 | 1.866 | 7.6 | 2871.95 | (2,3,0) | 2871.87 |
| 22 | 48.99 | 1.858 | 11.9 | 2896.73 | (2,1,2) | 2896.68 |
| 23 | 51.94 | 1.759 | 2.2 | 3231.98 | (3,0,1) | 3231.87 |
| 24 | 53.04 | 1.725 | 0.6 | 3360.64 | (1,3,2) | 3360.55 |
| 25 | 53.46 | 1.713 | 14.8 | 3407.89 | (3,1,1) | 3407.81 |
| 26 | 54.39 | 1.686 | 0.6 | 3517.91 | (1,4,1) | 3517.87 |
| 27 | 54.78 | 1.674 | 0.5 | 3568.53 | (1,0,3) | 3568.48 |
| $Y_{(1-x)}BaCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3, (x \approx 0,7)$ | | | | | | |
| 1 | 15.49 | 5.714 | 1.0 | 306.28 | (1,0,1) | 306.22 |
| 2 | 19.47 | 4.556 | 6.3 | 481.76 | (2,0,0) | 481.87 |
| 3 | 20.10 | 4.415 | 13.0 | 513.02 | (0,1,1) | 513.96 |
| 4 | 22.36 | 3.973 | 41.2 | 633.52 | (1,1,1) | 633.48 |
| 5 | 22.96 | 3.871 | 5.1 | 667.35 | (2,0,1) | 667.27 |
| 6 | 24.25 | 3.668 | 26.6 | 743.26 | (0,0,2) | 743.21 |
| 7 | 25.31 | 3.516 | 92.4 | 808.91 | (2,1,0) | 808.86 |
| 8 | 26.17 | 3.403 | 52.2 | 863.52 | (1,0,2) | 863.47 |
| 9 | 28.12 | 3.171 | 100.0 | 994.51 | (2,1,1) | 994.45 |
| 10 | 30.83 | 2.898 | 58.2 | 1190.70 | (1,1,2) | 1190.62 |
| 11 | 31.28 | 2.857 | 1.5 | 1225.12 | (2,0,2) | 1225.08 |
| 12 | 31.86 | 2.807 | 9.6 | 1269.15 | (3,0,1) | 1269.12 |
| 13 | 32.36 | 2.764 | 45.8 | 1308.95 | (0,2,0) | 1308.89 |
| 14 | 35.33 | 2.538 | 12.9 | 1552.44 | (2,1,2) | 1552.38 |
| 15 | 35.85 | 2.503 | 2.3 | 1596.17 | (3,1,1) | 1596.11 |
| 16 | 36.07 | 2.488 | 1.2 | 1615.47 | (1,2,1) | 1615.38 |
| 17 | 38.05 | 2.363 | 9.2 | 1790.90 | (2,2,0) | 1790.82 |
| 18 | 38.45 | 2.340 | 3.6 | 1826.28 | (3,0,2) | 1826.17 |
| 19 | 39.52 | 2.278 | 1.5 | 1927.05 | (4,0,0) | 1927.00 |

| <i>End of table 1</i> | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|---------|----------|---------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 20 | 40.05 | 2.249 | 18.2 | 1977.06 | (2,2,1) | 1977.01 |
| 21 | 40.30 | 2.236 | 2.1 | 2000.12 | (0,1,3) | 2000.06 |
| 22 | 40.85 | 2.207 | 4.5 | 2053.03 | (0,2,2) | 2053.00 |
| 23 | 41.47 | 2.176 | 45.0 | 2111.94 | (4,0,1) | 2111.87 |
| 24 | 41.55 | 2.172 | 42.1 | 2119.73 | (1,1,3) | 2119.69 |
| 25 | 41.90 | 2.155 | 35.9 | 2153.30 | (2,0,3) | 2153.25 |
| 26 | 42.08 | 2.145 | 42.9 | 2173.42 | (1,2,2) | 2173.36 |
| 27 | 42.90 | 2.106 | 10.7 | 2254.67 | (4,1,0) | 2254.59 |
| $Y_{(1-x)}SrCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3, (x \approx 0,7)$ | | | | | | |
| 1 | 16.40 | 5.400 | 3.1 | 342.93 | (1,0,1) | 342.87 |
| 2 | 17.61 | 5.031 | 7.9 | 395.08 | (1,1,0) | 395.03 |
| 3 | 18.07 | 4.904 | 3.0 | 415.81 | (0,1,1) | 415.77 |
| 4 | 20.37 | 4.357 | 1.1 | 526.77 | (1,1,1) | 526.72 |
| 5 | 20.69 | 4.290 | 0.1 | 543.35 | (1,0,1) | 543.28 |
| 6 | 23.98 | 3.708 | 2.5 | 727.31 | (1,1,1) | 727.26 |
| 7 | 24.12 | 3.688 | 19.1 | 735.22 | (0,2,0) | 735.18 |
| 8 | 25.87 | 3.441 | 62.6 | 844.56 | (2,0,0) | 844.52 |
| 9 | 27.14 | 3.283 | 5.5 | 927.80 | (0,0,2) | 927.72 |
| 10 | 27.42 | 3.250 | 100.0 | 946.74 | (1,2,0) | 946.67 |
| 11 | 28.60 | 3.118 | 14.7 | 1028.60 | (2,1,0) | 1028.53 |
| 12 | 29.05 | 3.071 | 0.5 | 1060.33 | (-2,1,1) | 1060.25 |
| 13 | 29.30 | 3.045 | 0.6 | 1078.51 | (-1,2,1) | 1078.44 |
| 14 | 29.76 | 2.999 | 74.4 | 1111.85 | (0,1,2) | 1111.78 |
| 15 | 29.91 | 2.985 | 30.7 | 1122.30 | (-1,1,2) | 1122.26 |
| 16 | 31.98 | 2.797 | 1.4 | 1278.24 | (1,2,1) | 1278.21 |
| 17 | 33.15 | 2.700 | 19.4 | 1371.74 | (-2,0,2) | 1371.68 |
| 18 | 34.24 | 2.616 | 0.1 | 1461.25 | (2,1,1) | 1461.19 |
| 19 | 34.99 | 2.562 | 7.8 | 1523.50 | (1,1,2) | 1523.45 |
| 20 | 35.37 | 2.535 | 17.2 | 1556.12 | (-2,1,2) | 1556.08 |
| 21 | 35.66 | 2.516 | 6.0 | 1579.71 | (2,2,0) | 1579.68 |
| 22 | 36.03 | 2.491 | 1.6 | 1611.58 | (-2,2,1) | 1611.53 |
| 23 | 36.74 | 2.444 | 2.5 | 1674.16 | (-1,2,2) | 1674.12 |
| 24 | 38.50 | 2.336 | 5.8 | 1832.54 | (-3,0,1) | 1832.46 |
| 26 | 38.87 | 2.315 | 1.0 | 1865.94 | (1,3,0) | 1865.89 |
| 27 | 39.09 | 2.302 | 8.3 | 1887.07 | (0,3,1) | 1887.01 |

The reliability of the indexing results is controlled by a satisfactory coincidence of experimental and calculated values of the inverse squares of the interplanar spacings ($10^4/d^2$), and the coincidence degree of the x-ray and micrometric densities values of the studied compounds.

The data of X-ray indexing of synthesized chromite-manganites show that they have an orthorhombic structure with the following parameters of elementary cells:

Table 2 – Phase symmetry, lattice parameters, unit cell volume, X-ray and pycnometric density of the chromite – manganites obtained by sol-gel method

| № | Compound | Phase symmetry | a, Å | b, Å | c, Å | $V_{3.g.}, \text{Å}^3$ | Z | $P_{X\text{-ray}}$ | P_{pyc} |
|---|--|----------------|-------|-------|-------|------------------------|---|--------------------|------------------|
| 1 | $Y_{(1-x)}\text{MgCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3, (x \approx 0,7)$ | orthorhombic | 5.557 | 7.515 | 5.252 | 219.3 | 4 | 5.76 | 5.75 |
| 2 | $Y_{(1-x)}\text{BaCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3, (x \approx 0,7)$ | orthorhombic | 9.102 | 5.533 | 7.330 | 369.1 | 4 | 4.55 | 4.54 |
| 3 | $Y_{(1-x)}\text{SrCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3, (x \approx 0,7)$ | orthorhombic | 7.109 | 7.436 | 6.756 | 347.6 | 4 | 3.95 | 3.94 |

Thus, nano composites such as "chromite – manganite's" were synthesizing by sol – gel method. Using the ceramic technology, considering the Tamman's conditions, the authors defined temperature regime of the synthesis of the chromite – manganite. The type of crystal system and unit cell parameters were determined by the radiographic method. It is established that a complex mixed manganite is crystallized in the orthorhombic crystal system, the correctness of the results of X-ray studies of the manganite is confirmed by the good concordance between the experimental and calculated values ($10^4/d^2$), concordance between the values of X-ray and picnometer densities [15, 16].

Conclusions. Radiographic method determined the type of symmetry and the parameters of the elementary cells. It is revealed that chromite-manganites obtained by sol-gel method crystallize in the orthorhombic structure and correspond to the formulas $Y_{(1-x)}\text{MeCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (Me = Mg, Ba, Sr, $x \approx 0,7$).

Acknowledgement. *This article was prepared with the financial support of the grant of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan №AP05130165 "Development and physical basis of new crystal systems in the class of multiferroics".*

REFERENCES

- [1] Lewis N.S., Nocera D.G. Electromicrobiology: An Emerging Reality – A Review // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2006. N 103. P. 15729.
- [2] Turner J.A. A Realizable Renewable Energy Future // Science. 1999. N 285. P. 687-689.
- [3] Kreuter W., Hofmann H. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy // Int. J. Hydrogen Energy. 1998. N 23. P. 661-666.
- [4] Singhal S.C., Kendall K. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications // High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier Science, Oxford, UK, 2003.

- [5] Chroneos A., Yildiz B., Tarancon A., Parfitt D., Kilner J.A. Prediction of solid oxide fuel cell cathode activity with first-principles descriptors // *Energy Environ. Sci.* 2011. N 4. P. 3966-3970.
- [6] Bockris J.O'M., Otagawa T. The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites // *Electrochem. Soc.* 1984. N 131. P. 290-302.
- [7] Man I.C., Su H.-Y., Calle-Vallejo F., Hansen H.A., Martı́nez J.I., Inoglu N.G., Kitchin J., Jaramillo T.F., Nørskov J.K., Rossmeisl J. Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces // *ChemCatChem.* 2011. N 3. P. 1159-1165.
- [8] Skinner S.J. Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes // *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. N 3. P. 113-121.
- [9] Haile S.M. Fuel cell materials and components // *Acta Mater.* 2003. N 51. P. 5981-6000.
- [10] Jacobson A.J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells // *Chem. Mater.* 2010. N 22. P. 660-674.
- [11] Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi N., Nakanishi H., Goodenough J.B., Shao-Horn Y. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries // *Nat. Chem.* 2011. N 3. P. 546-550.
- [12] Hong W.T., Risch M., Stoerzinger K.A., Grimaud A., Suntivich J., Shao-Horn Y. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis // *Energy Environ. Sci.* 2015. N 8. P. 1404-1427.
- [13] Shabanova N.A., Sarkisov P.D. *Osnovy zol-gel tehnologii nanodispersnogo kremnezema.* M.: IKTs «Akademkniga», 2004. 208 p.
- [14] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva J.I. Dvoynye i troynye manganity, ferrity i khromity elochnyh, elochnozemelnyh i redkozemelnyh metallov // M., 2017.
- [15] Mataev M.M., Saxena S.M., Patrin G.S., Tursinova Zh.Y., Kezdikbayeva A.T., Nurbekova M.A., Baitasheva G.U. Manganite synthesis by different methods // *Oriental journal of chemistry.* 2018. N 34(3). P. 1312-1316.
- [16] Mataev M.M., Patrin G.S., Tursinova Zh.Y., Abdraimova M.R., Yurkin G.Yu. Synthesis and Magnetic Properties of crystals $\text{Bi}_2\text{BaFe}_4\text{O}_{10}$ // *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics.* 2018. N 11(4). P. 411-415.

Резюме

*М. М. Матаев, Г. С. Патрин, К. Ж. Сейтбекова,
Ж. И. Турсинова, М. Р. Абдраймова*

ХРОМИТТИ-МАНГАНИТТЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ РЕНТГЕНҚҰРЫЛЫМДЫ ЗЕРТТЕУ

Жұмыста $\text{Y}_{(1-x)}\text{MeCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (Me = Mg, Ba, Sr, $x \approx 0,7$) құрамды жаңа хромитті-манганиттер фазасы золь-гельдісімен синтезделген, рентгендік зерттеу жұмысы жүргізілген. Бастапқы материалдар ретінде хром оксиді, марганец оксиді, итрий оксиді, металл карбонаттары, лимон қышқылы және глицерин қолданылды. Лимон қышқылы мен глицеринді тұндырғыш ретінде пайдалану үлгілердің монофазалығына оң әсер етеді. Алынған тұнба 600–1100°C температура диапазонында гомоген-низациялық күйдіруге ұшырап, үлгілердің бірігу деңгейіне жетуі рентген диффрактограммалары негізінде бақыланды. Рентген фазалық талдау нәтижесі бойынша хромитті-манганиттер Pbnm (62) кеңістіктік тобында орторомбтық перовскит құрылымы бойынша индицирленген және келесі ұяшық параметрлеріне ие: $\text{Y}_{(1-x)}\text{MgCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, ($x \approx 0,7$), $-a=5.557$, $b=7.515$, $c=5.252$ Å, $Z = 4$; $\text{Y}_{(1-x)}\text{BaCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, ($x \approx 0,7$), $-a=9.102$, $b=5.533$, $c=7.330$ Å, $Z = 4$; $\text{Y}_{(1-x)}\text{SrCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, ($x \approx 0,7$), $-a=7.109$, $b=7.436$, $c=6.756$ Å, $Z = 4$.

Түйін сөздер: хром кешені, золь-гельді процестер, кристалды құрылымдар, наноқұрылымдар, допирлеу, рентгендік дифракция.

Резюме

*М. М. Матаев, Г. С. Патрин, К. Ж. Сейтбекова,
Ж. И. Турсинова, М. Р. Абдраймова*

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ХРОМИТО-МАНГАНИТОВ

В работе представлено рентгенографическое исследование синтезированных золь-гель методом новых хромито-манганитовых фаз состава: $Y_{(1-x)}MeCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ($Me = Mg, Ba, Sr, x \approx 0,7$).

В качестве исходных материалов использовались оксид хрома, оксид марганца, оксид иттрия, карбонаты металлов, лимонная кислота и глицерин. Показано, что использование лимонной кислоты и глицерина в качестве осадителя положительно влияет на монофазность образцов. Осадки подвергались гомогенизирующему обжигу в диапазоне температур 600–1100 °С, достижения уровня спекания образцов контролировали на основании профилей рентгеновских дифрактограмм. Все линии рентгеновского отражения успешно индексируются в искаженной перовскитоподобной орторомбической структуре с пространственной группой: $Pbnm$ (62) и со следующими параметрами: $Y_{(1-x)}MgCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$, ($x \approx 0,7$), $-a=5.557$, $b=7.515$, $c=5.252$ Å, $Z=4$; $Y_{(1-x)}BaCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$, ($x \approx 0,7$), $-a=9.102$, $b=5.533$, $c=7.330$ Å, $Z=4$; $Y_{(1-x)}SrCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$, ($x \approx 0,7$), $-a=7.109$, $b=7.436$, $c=6.756$ Å, $Z=4$.

Ключевые слова: комплекс хрома, золь-гель процессы, кристаллические структуры, наноструктуры, легирование, дифракция рентгеновских лучей.

А. К. РАХИМОВА, А. К. ГАЛЕЕВА

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

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЛИТИЙ ЖЕЛЕЗА ФОСФАТА: МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ДЛЯ СИНТЕЗА LiFePO_4

Аннотация. Перспективным катодным материалом для литий-ионных батарей является LiFePO_4 , обладающий высокой стабильностью при циклировании, достаточно высокой теоретической емкостью (170 мА·ч/г) и экологической безопасностью. Однако данный материал имеет низкую ионную и электронную проводимость. Многие исследования направлены на решение этой проблемы и упрощение процесса синтеза.

В статье представлены существующие методы синтеза катодного материала LiFePO_4 . Основной упор сделан на рассмотрение микроволнового метода синтеза и комбинированных методов, связанных с микроволновым воздействием.

Ключевые слова: литий железа фосфат, микроволновый синтез, катодный материал, литий-ионный аккумулятор.

Введение. Среди полиаксионных структур оливин- LiFePO_4 материал получил наибольшее внимание благодаря высоким электрохимическим свойствам.

Слабая электронная проводимость LiFePO_4 преодолевается с помощью нанесения углеродного покрытия.

Переход к фосфатам дает ряд преимуществ литиевым батареям:

- стабильная структура;
- высокое напряжение;
- используются широко распространенные элементы;
- высокая мощность и быстрая зарядка;
- широкий диапазон температур обеспечивает производительность при -40°C;
- благодаря высокой стабильности электрических свойств, LiFePO_4 является более безопасным материалом, чем традиционные материалы катода.

Среди недостатков фосфатов – низкая электронная проводимость и слабая литий-ионная проводимость [1].

Существуют различные подходы для улучшения электронной проводимости: легирование LiFePO_4 супервалентными катионами, которые повышают проводимость в кристалле, покрытие LiFePO_4 проводящими материалами, такими как атомы углерода, уменьшение размера частиц LiFePO_4 для того, чтобы путь диффузии был короче. Эти подходы могут быть реализованы с помощью новейших технологий производства.

Методы изготовления LiFePO_4 порошков включают: твердофазный синтез, механохимическую активацию, карботермическое восстановление,

СВЧ-нагрев, гидротермальный синтез, золь-гель метод, пиролиз, осаждение, микроэмульсионную сушку и др. [2].

Эти методы можно разделить на две большие методики: твердофазная и жидкофазная.

Твердофазная химия, куда включены твердофазные реакции, механо-химическая активация, карботермическое восстановление, микроволновый метод синтеза и жидкофазная, куда включены гидротермальный метод, золь-гель метод, метод осаждения, метод высушивания эмульсии, спрей-пиролиз.

Каждый из перечисленных способов обладает своими преимуществами.

Метод твердофазного спекания. Твердофазное спекание является основным способом получения различного рода керамики и состоит из последовательных стадий глубокого помола и обжига стехиометрической смеси исходных реагентов. В общем случае, для синтеза LiFePO_4 исходная смесь состоит из стехиометрического количества соли железа (ацетат железа (II), оксалата железа (II)), соединения лития (карбонат или гидроксид лития)), фосфата аммония как источника фосфора [3-4]. Исходную смесь прокаливают при температурах 300-400°C для удаления газообразных веществ, после чего кальцинируют при температурах от 400 до 800°C в течение 10-24 ч. После основного обжига идет вторичный помол и добавка источника углерода (глюкоза, карбоновые кислоты и т. д.) в качестве электропроводящей добавки с последующим обжигом. Чистота синтезированного материала зависит от времени помола исходных реагентов, температуры и времени обжига. В процессе обжига для предотвращения окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} используют продувку инертным (Ar, N_2) или восстановительным (N_2/H_2) газом. Однако избежать присутствия трехвалентного железа в конечном продукте достаточно трудно. Основные примеси, содержащие трехвалентное железо, в синтезируемом данным методом LiFePO_4 это Fe_2O_3 и $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [5]. Еще один недостаток данного метода синтеза – неконтролируемый рост частиц и их агломератов из-за высокой температуры обжига и, соответственно, высокие энергозатраты [5].

Метод карботермального восстановления. При добавлении стехиометрического количества углерода или углерод-содержащих соединений к смеси прекурсоров можно использовать не только соединения железа (II), но и дорогие Fe_2O_3 или FePO_4 [6]. Таким образом, в результате термической обработки при температурах 500-800°C создаются условия восстановительной среды и трехвалентное железо может быть восстановлено до двухвалентного и, соответственно, получен LiFePO_4/C . Особое внимание уделяется пропорции источника углерода по отношению к восстанавливаемому агенту, так как значительное увеличение содержания восстановителя может привести к присутствию дополнительной фазы Fe_2P [7].

Большое количество патентных заявок на синтез LiFePO_4 и его коммерческое масштабное производство методом карботермального восстановления подтверждает актуальность данного метода.

Метод механотермической активации. Метод механотермической активации является одним из способов синтеза мелкодисперсного LiFePO_4 с повышенными электрохимическими характеристиками. Сущность метода заключается в длительном помолу реагентов в шаровой мельнице в инертной атмосфере при температуре, при которой происходит постоянное обновление поверхности реагирующих частиц, и скорость реакции меньше зависит от диффузии реагирующих компонентов друг к другу. Выявлено, что процесс помола в шаровой мельнице при термическом нагреве способствует получению монокристаллов оливина. С другой стороны, температурный обжиг все же необходим после стадии механотермической активации для придания необходимой кристаллической структуры, что опять же приводит к повышенным энергозатратам [8, 9].

Гидротермальный метод синтеза. Гидротермальный синтез LiFePO_4 является приемлемым методом для получения частиц с высокой дисперсностью. Данный метод имеет следующие преимущества: достаточно простой процесс синтеза; низкий уровень потребления энергии по сравнению с высокотемпературными методами синтеза, затрачивающими значительное количество энергии на длительный процесс обжига [10, 11]. Хотя гидротермальный синтез и имеет свои преимущества, и РФА-анализ синтезированных образцов показывает хорошую кристаллическую структуру синтезированного материала, полученный данным методом LiFePO_4 имеет пониженные показатели емкости и плохую стабильность при циклировании.

К преимуществам гидротермального метода можно отнести быстроту, легкость исполнения и низкие энергетические затраты, а также возможность получения наноразмерного LiFePO_4 .

Гидротермальный синтез не требует предварительного измельчения частиц, но в этом случае необходим подбор эффективных гелеобразующих и поверхностно-активных материалов, модифицирующих в процессе синтеза структуру получаемого продукта.

В настоящее время гидротермальный синтез широко используется для синтеза оксидов, силикатов и некоторых специфических соединений с уникальными характеристиками. Он начинается с перемешивания прекурсоров с точным стехиометрическим соотношением в водном растворе. После гомогенного перемешивания прекурсоров раствор обрабатывают в автоклаве при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$, как правило, от 120 до $220\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5–10 ч. LiFePO_4 порошки могут затем получить высушиванием суспензий [12–18]. Однако в этом случае нужно провести дополнительную стадию термообработки при повышенной температуре 400 – $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 0,5–12 ч в атмосфере N_2 или аргона [19]. Используемые источники углерода являются сахар, аскорбиновая кислота, углерод, органическое поверхностно-активное вещество ацетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), который действует как восстановитель для предотвращения окисления Fe (II) при прокаливании [20]. Температура воды одна из наиболее важных параметров для гидротер-

мального синтеза, потому что скорость реакции, степень ионизации, размер частиц и кристаллическая структура порошков LiFePO_4 зависит от температуры. В дополнение к температуре воды, скорость потока воды и концентрации прекурсоров оказывают значительное влияние на структуру и электрохимические свойства порошков LiFePO_4 .

Золь-гель синтез LiFePO_4 . Стандартный золь-гель синтез включает образование золя, то есть стабильной коллоидной суспензии твердых частиц в растворителе и гелеобразование золя с образованием геля, состоящего из взаимосвязанных жесткого каркаса с порами из коллоидных частиц.

Свойства геля определяются размером частиц и поперечностью коэффициента связывания. Затем гель может быть высушен с образованием ксерогеля, показывая уменьшенный объем [21-25]. Для получения конечных порошкообразных продуктов вся жидкость должна быть удалена с поверхности пор при нагревании. Сушку проводят при повышенных температурах, это уменьшает количество пор соединения, известное как уплотнение [22].

В золь-гелевом синтезе поверхности продуктов контролируются с самого начала реакций. Различные прекурсоры и растворители используются в золь-гель синтезе для получения порошков LiFePO_4 . Тип растворителя чрезвычайно важен для контроля состава порошка. Вода является наиболее используемым растворителем [26, 27].

Перспективы золь-гель синтеза, прежде всего, основаны на том, что данный метод обеспечивает более высокую чистоту и однородность синтезируемого материала при более низких температурах синтеза, относительно традиционных высокотемпературных методов синтеза. Данный метод позволяет контролировать структуру материала на нанометровом уровне с самых первых стадий обработки. Золи представляют собой дисперсии коллоидных частиц в жидкости. Обычно данные коллоиды не превышают 100 нм в диаметре. Гель представляет собой взаимосвязь жесткой сети субмикронных пор и полимерных цепей, средняя длина которых больше 1 мкм [28].

Метод соосаждения. Синтез LiFePO_4 методом соосаждения в растворах позволяет получить продукт с оптимальным размером частиц и высокой чистотой. Чистая фаза LiFePO_4 с высокой кристаллическостью была получена методом соосаждения при использовании раствора двухвалентного железа с сопутствующими источниками лития и фосфора и последующей термической обработкой. Нагревание раствора, в котором содержатся ионы Li^+ , Fe^{2+} и PO_4^{3-} , выше 105°C со средним pH раствора 6-10 преимущественно дает формирование фазы LiFePO_4 в отличие от смеси Li_3PO_4 и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Раствор также должен содержать добавки, легко смешиваемые с водой и повышающие температуру кипения раствора как этиленгликоль, диэтиленгликоль, N-метилформамид, диметилформамид [29]. После достижения точки кипения раствора LiFePO_4 начинает выпадать в осадок. После промывки, осадок кальцинируют при температуре 500°C в слабо восстановительной

атмосфере. Так как кристаллическая фаза LiFePO_4 уже была сформирована в процессе соосаждения, то температура и время обжига значительно уменьшаются по сравнению с другими методами синтеза.

Нанопластины LiFePO_4 средней толщины менее 50 нм синтезируются путем простого соосаждения в растворе этиленгликоля при 180°C [30]. Структура и производительность порошков LiFePO_4 можно улучшить, введя источники углерода или легирующую добавку металла в процесс совместного осаждения. Одновременное осаждение может также комбинироваться с другими методами для производства порошков LiFePO_4 с контролируемой структурой и характеристиками [31].

Так, соосаждение LiFePO_4 из водного раствора при контроле pH и непрерывном встряхивании является относительно простым и недорогим способом получения литий-фосфатного материала с высокими удельными характеристиками. Емкость такого материала составляет около $150\text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ в течение более 30-ти циклов.

Спрей-пиролиз. Другим жидкофазным методом синтеза LiFePO_4 с хорошей морфологией и высокой дисперсностью частиц является спрей-пиролиз. Исходные растворы должны быть распылены с помощью ультразвука [32, 33] или перистальтически [34] в высокотемпературной камере при температуре $450\text{--}650^\circ\text{C}$ с помощью продувочного газа. Смесь прекурсоров может быть получена путем растворения стехиометрического количества карбоната лития, оксалата железа (II), дигидрофосфата аммония и сахарозы в азотной кислоте. Сахароза является источником углерода и предотвращает окисление железа, генерируя восстановительную среду. Как и в методе золь-гель синтеза, здесь наблюдается гомогенизация компонентов на молекулярном уровне. После распыления в высокотемпературной камере получают сферические частицы порошка LiFePO_4 с плохой кристаллическостью, поэтому их также обжигают при температурах $500\text{--}700^\circ\text{C}$.

Данный метод очень удобен для допирования LiFePO_4 различными металлами путем растворения их в той же азотной кислоте и совместном распылении.

Микроэмульсионная сушка. Порошки LiFePO_4 также могут быть получены путем сушки микроэмульсионных растворов, которые являются термодинамически стабильной смесью жидкостей, состоящие из воды, масла и эмульгатора, который стабилизирует микроэмульсии [35-38]. Во время сушки микроэмульсии действуют как микрореакторы для синтеза порошков LiFePO_4 . Тип и свойства микроэмульсий зависит от количества масла и воды, типа и количества эмульгатора и температура процесса [39-40]. Микроэмульсионный процесс сушки порошков LiFePO_4 начинается с приготовления водных растворов предшественников в стехиометрических соотношениях. Водная фаза интенсивно смешивается с масляной фазой, состоящей из углеводов таких, как керосин. Полученные микроэмульсии сушат от 300 до 400°C , во время которой может произойти значительная потеря веса за счет испарения воды и пиролиза органических углеводов.

Сообщается, что небольшое количество кристаллического оливина LiFePO_4 начинает формироваться во время сушки. Однако в большинстве случаев микроэмульсии необходимо прокалывать при $650\text{--}850^\circ\text{C}$ в потоке аргона 12 ч. Оптимальная температура прокаливания может быть около 750°C . Более высокая температура прокаливания может привести к увеличению размера частиц. Процесс сушки микроэмульсии имеет значение для синтеза LiFePO_4 , потому что образование чистого тонкого порошка облегчается за счет атомного масштаба, однородного распределения реагентов в микроэмульсиях с самого начала. В течение микроэмульсионной сушки, рост частиц напрямую ограничен размером капель в эмульсиях. В результате размер частиц и морфология зависят от многих факторов, таких как концентрация растворов, размер капель, перемешивающая способность и поверхностно-активное вещество.

Микроволновой синтез. К числу наиболее быстрых способов получения литированного фосфата железа относится микроволновой метод синтеза. Однородный материал с размером частиц от 60 нм до 0.6 мкм получается за 4 мин при мощности микроволнового излучения 700 Вт, тогда как при твердофазном синтезе только одна из стадий – отжиг – продолжается до 8 ч. Следует отметить и другое преимущество этого метода – возможность получения углеродного покрытия, состоящего из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, и, как следствие, получение композита LiFePO_4/C с приемлемой электропроводностью.

Основными преимуществами микроволнового синтеза являются хорошая управляемость, равномерное избирательное нагревание, короткое время обработки (2–20 мин) и снижение энергопотребления. Кроме того, микроволновой нагрев является низкотемпературным процессом с хорошей воспроизводимостью и для синтеза не требуется восстановительной среды [41–49]. Установлено, что полученные микроволновым методом порошки LiFePO_4 имеют меньший размер частиц, более однородное распределение и более гладкую морфологию поверхности.

В микроволновом синтезе микроволновый абсорбер часто добавляется для обеспечения эффективного выделения тепла. Углерод является самым используемым микроволновым абсорбером из-за его низкой стоимости, быстрого нагрева и способности образовывать восстановительную атмосферу, защищая Fe (II) и предотвращая примеси на основе Fe (III). В результате при использовании углерода в качестве микроволнового абсорбера образование порошков LiFePO_4 может быть непосредственно проведено в воздухе, значительно снижая стоимость [50]. Хотя углерод является наиболее используемым микроволновым поглотителем, другие материалы также могут быть использованы для повышения эффективности выработки тепла, такие как Fe глюкоза и дрожжевые клетки [51–53].

Higuchi и др. первыми синтезировали LiFePO_4 методом микроволнового воздействия. Смесь, приготовленную твердофазным методом смешивания,

нагревали в микроволновой печи в инертной атмосфере. Начиная с исходных компонентов смеси, таких как: карбонат лития и фосфат аммония, и варьируя источник, содержащий железо (ацетат железа, лактат железа (II)), и время микроволнового облучения, они доказали, что компонент, содержащий железо, является микроволновым абсорбером, который и инициирует процесс синтеза.

В последующем было доказано, что активированный уголь действует как хороший микроволновой абсорбер, обеспечивающий быстрое разогревание, в то же время являясь генератором восстановительной среды, частично окисляясь до CO_2 . При этом появляется возможность синтеза без использования инертной атмосферы.

Недавние исследования показали, что использование метода микроволнового воздействия как метода синтеза LiFePO_4 при использовании следующих прекурсоров Li_3PO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и углерода, может являться перспективным малозатратным промышленным способом его получения. Синтезируемый материал имеет высокое значение рабочей емкости (95 % от теоретической) с отличной циклируемостью.

Микроволновой синтез в сочетании с твердофазным методом. Так, используя смесь $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и Li_2CO_3 , смешанную с глюкозой и измельченную в шаровой мельнице в течение 5 мин при 400 об/мин, которую подвергают микроволновому воздействию в течение 20 с с 10–секундной паузой с четырехкратным повторением процедуры при мощности облучения 1000 Вт и 2,45 ГГц без использования инертного газа, можно достичь емкости 162 мА·ч/г при C/10 [54].

Также есть работы, в которых использовались такие прекурсоры, как LiOH , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ с органическими добавками (лимонная кислота, сахароза). Синтез проводили следующим образом: смесь из $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ смешивали в агатовой ступке в течение 30 мин, однородную смесь нагревали в печи при 80°C, после 10 мин нагрева добавляли LiOH и лимонную кислоту (или сахарозу), перемешивали в течение еще 30 мин. Полученный материал измельчали в шаровой мельнице в течение 15 ч в этаноле и затем сушили при 70°C, чтобы получить сыпучий порошок, который был спрессован в таблетку (12 МПа) и нагрет в герметичном кварцевом тигле. Микроволновое облучение для обеих смесей проводили в микроволновой печи при 2.45 Гц и 136 Вт в течение 8 мин. Синтезированный катодный материал обладал следующими емкостными характеристиками: с лимонной кислотой при 0,1C 136 мА·ч/г, с сахарозой при 0,1 C 145 мА·ч/г [55].

В работе [56] для получения LiFePO_4 данным методом использовались следующие прекурсоры: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CH_3COOLi и $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и CH_3COOLi смешивали и измельчали, а затем добавляли $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и некоторое количество лимонной кислоты. Смесь измельчали в течение еще 10 мин, чтобы получить более высокую гомогенность. Время для микроволнового излучения составляло нескольких минут. Полученный материал

состоял из кристаллов LiFePO_4 со средним распределением по размеру 40-50 нм, электрохимическая емкость которого составляла 123 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ на 50-м цикле.

Сочетание микроволнового синтеза с гидротермальным методом.

Требование условия однородности в микроволновом синтезе имеет фундаментальное значение для обеспечения хорошей электрохимической активности конечного материала. Использование адекватной гидросистемы облегчает синтез с полианионными соединениями при хорошо контролируемой морфологии мелких частиц кристалла; настроенный такими факторами, как температура, pH, концентрация и кинетические параметры (скорость перемешивания) [57].

В работе [58] показан метод, представляющий собой сочетание микроволнового и гидротермального процесса с использованием в качестве исходных материалов LiOH и $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Прекурсоры растворяют в тетраэтиленгликоле (ТЭГ) и смешивают с H_3PO_4 . Гомогенный гель помещают в микроволновую систему синтеза (2,45 ГГц, 400 Вт) и нагревают в течение 5 мин при 300°C . Анализ ТЕМ показал четко определенную кристаллическую структуру LiFePO_4 в форме наностержней с шириной 25 ± 6 нм и длиной до 100 нм. Этот материал обладает высокой разрядной емкостью (166 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$) при C/10.

Ключевым фактором в данном гибридном синтезе является использование органического растворителя. Так, полиспирты (этиленгликоль, тетраэтиленгликоль) действуют сначала в качестве растворителя в процессе, а затем в качестве стабилизатора, ограничивая рост частиц и предотвращая агломерацию [59, 60].

Билеска и др. [61, 62] использовали комбинированный микроволновой-гидротермальный метод синтеза для получения наноструктурированного LiFePO_4 . По мнению авторов, преимуществом данного метода является возможность избежать высокого давления, которое необходимо применять в отдельном гидротермальном процессе с применением температур выше точки кипения растворителей. В их синтезе в качестве растворителя использовался бензиловый спирт, температура кипения которого составляет 205°C . Синтез проводили при температуре 180°C в течение 3 мин с использованием следующих прекурсоров: $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, LiCl и H_3PO_4 (1:1:1). Полученный материал обладал начальной разрядной емкостью $150\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при скорости 2C с незначительной деградацией 90-95% до 160 циклов.

Микроволновой синтез в сочетании с гидротермальным методом – это направление, которое позволяет значительно уменьшить продолжительность реакции за счет увеличения кинетических скоростей реакции на один или два порядка, предлагает крупномасштабные периодические реакции с экономией энергии [63]. Кроме того, контроль морфологии показывает улучшение электрохимических характеристик [64]. Однако в сравнении с твердофазным методом использование органических растворителей значительно влияет на обработку полученного порошка, и негативно на окружающую среду.

Сочетание микроволнового синтеза с золь-гель методом. LiFePO_4 можно получить гибридным методом, основанным на сочетании микроволнового синтеза и золь-гель метода.

В работе [65] в качестве прекурсоров использовали ацетат лития, сульфат железа, фосфорную кислоту и лимонную кислоту в молярном соотношении 1:1:1:1. Смесь растворяли в деионизированной воде и полиэтиленгликоле. Значение pH поддерживали на уровне 8,5-9,5 с помощью аммиачной воды, затем раствор выпаривали на водяной бане при температуре 70-80°C до появления геля. Полученный порошок-гель измельчали и затем прессовали в пресс-форме таблетки при 4 МПа. Время и мощность обработки в микроволновой печи варьировалось: 1) 8, 10 и 13 мин при 600 Вт; 2) 12, 15, 18, 21 минут при 400 Вт. В работе выявлена тенденция уменьшения зарядно-разрядной емкости синтезированного материала при увеличении времени СВЧ обработки от 12 до 21 при 400 Вт и увеличении емкости с увеличением времени при 600 Вт.

С точки зрения использования новых стратегий, таких как использование углеродных нанотрубок для увеличения проводимости, новый гибридный синтез микроволновой – золь-гель обеспечивает улучшенные характеристики, по сравнению с обычным методом золь-гель технологии [66]. В работе [67] был синтезирован лития железозофосфат с многостенными углеродными нанотрубками. Полученный материал обладает емкостью 153,3; 149,6; 140,7; 135,3 и 130,1 мА·ч/г при 0,1, 0,2, 0,5, 0,8 и 1С соответственно. Ячеистые углеродные нанотрубки считаются идеальным материалом из-за полых волокнистой структуры и способности равномерно распределяться в LiFePO_4 , тем самым образуя проводящий слой, который обеспечивают пути для электронного переноса и связи между отдельными частицами.

Чжан и др. [68] использовали микроволновой - золь-гель метод синтеза для получения $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{SiO}_4$. Покрытие Li_4SiO_4 предотвращает прямой контакт между LiFePO_4 и раствором электролита. Разрядная емкость непокрытого LiFePO_4 уменьшалась с увеличением скоростей разряда, в то время как LiFePO_4 с покрытием Li_4SiO_4 показал очень стабильное поведение при циклировании.

Заключение. Для получения катодного материала LiFePO_4 существует разнообразное количество методов синтеза, благодаря которым можно контролировать размер частиц, морфологию, упорядоченность кристаллической структуры, которые существенно влияют на электрохимические показатели. Основная трудность заключается в совмещении всех перечисленных факторов при выборе метода синтеза. С помощью некоторых методов уже возможно синтезировать данный материал с практически придельными электрохимическими характеристиками, тем не менее, существует потребность в новых методах синтеза, которые способны уменьшить потребление энергии, сократить количество операций и их время, а соответственно и

уменьшить стоимость конечного продукта. В качестве альтернативы коммерциализованным высокотемпературным методам синтеза может служить синтез с помощью микроволнового воздействия и его комбинации с гидротермальным и механохимическим методами. В данных методах не используется высокотемпературного воздействия, а время микроволнового облучения может составлять до 5 мин в отличие от твердотельных методов, где время термической обработки варьируется от 5 до 24 час. Однако требуется оптимизация и усовершенствование существующих микроволновых методов синтеза для введения их в крупномасштабное производство.

REFERENCES

- [1] Goodenough J. // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174. P. 449.
- [2] Song M., Kang Y., Kim J., Kim H., Kim D., Kwon H., Lee J. // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 166. P. 260.
- [3] Barker J., Saidi M.Y., Swoyer J.L. Lithium iron(II) phospho-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003. Vol. 6. P. 53-55.
- [4] Ravet N., Gauthier M., Zaghbi K., Goodenough, J.B., Mauger A., Gendron, F., Julien, C.M. Mechanism of the Fe³⁺ reduction at low temperature for LiFePO₄ synthesis from a polymeric additive // *Chemistry of Materials*. 2007. Vol. 19. P. 2595-2602.
- [5] Mi C.H., Cao G.S., Zhao X.B. Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated LiFePO₄ cathode // *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 127-130.
- [6] Wang L.N., Zhan X.C., Zhang Z.G., Zhang K.L. A soft chemistry synthesis routine for LiFePO₄-C using a novel carbon source // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 456. P. 461-465.
- [7] Chiang Y.-M., Gozdz A.S., Payne M.W., Nanoscale ion storage materials, United States Patent Application Publication US 2007/0190418 A1, International Publication Number WO 2008/109209 A2 -2008.
- [8] Morgan D., Van der Ven A., Ceder G. Li Conductivity in Li_xMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. Vol. 7. P. 30-32.
- [9] Franger S., Bourbon C., Cras F. L. Optimized lithium iron phosphate for high-rate electrochemical applications // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151. P. 1024.
- [10] Chen J., Wang S., Whittingham M.S. Hydrothermal synthesis of cathode materials // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174. P. 442-448.
- [11] Jin B., Gu H.-B. Preparation and characterization of LiFePO₄ cathode materials by hydrothermal method // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 178 P. 1907-1914.
- [12] Chen J., Wang S., Whittingham M.S. Hydrothermal synthesis of cathode materials // *J. Power Sources*. 174 (2007) 442-448.
- [13] Jin B., Gu H.B. Preparation and characterization of LiFePO₄ cathode materials by hydrothermal method // *Solid State Ion.* 178 (2008) 1907-1914.
- [14] Meligrana G., Gerbaldi C., Tuel A., Bodoardo S., Penazzi N. Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO₄ powders as cathode for Li-ion cells // *J. Power Sources*. 160 (2006) 516-522.
- [15] Bodoardo S., Gerbaldi, Meligrana G., Tuel A., Enzo S., Penazzi N. Optimization of some C. parameters for preparation of nano structured LiFePO₄/C cathode // *Ionics*. 15 (2009) 19-26.
- [16] Ou X., Liang G., Wang L., Xu S., Zhao X. Effects of magnesium doping on electronic conductivity and electrochemical properties of LiFePO₄ prepared via hydrothermal route // *J. Power Sources*. 184 (2008) 543-547.
- [17] Jin E.M., Jin B., Jun D.K., Park K.H., Gu H.B., Kim K.W. A study on the electrochemical characteristics of LiFePO₄ cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method // *J. Power Sources*. 178 (2008) 801-806.
- [18] Chen J., Vacchio M.J., Wang S., Chernova N., Zavalij P.Y., Whittingham M.S. The hydrothermal synthesis and characterization of olivines and related compounds for electrochemical applications // *Solid State Ion.* 178 (2008) 1676-1693.

- [19] Sangeeta D., LaGraff J.R. Inorganic Materials Chemistry Desk Reference, seconded. CRC Press, Florida, USA, 2005.
- [20] Bergna H.E., Roberts W.O. Colloidal Silica: Fundamentals and Applications, second ed., CRC Press, Florida, USA, 2006.
- [21] Brinker C.J., Scherer G.W. Solgel Science: The Physics and Chemistry of Solgel Processing, Academic Press Inc., San Diego, CA, 1990.
- [22] Hench L.L., West J.K. The SolGel process // Chem. Rev. 90 (1990) 3372.
- [23] Rana K., Sil A., Ray S. Synthesis of ribbon type carbon nanostructure using LiFePO₄ catalyst and their electrochemical performance // Mater. Res. Bull. 44 (2009) 2155-2159.
- [24] Arumugam D., Kalaigan G.P., Manisankar P. Synthesis and electrochemical characterizations of nanocrystalline LiFePO₄ and Mg-doped LiFePO₄ cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries // J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 301-307.
- [25] Dominko R., Goupil J.M., Bele M., Gaberscek M., Remskar M., Hanzel D., et al., Impact of LiFePO₄/C composites porosity on their electro chemical performance // J. Electrochem. Soc. 152 (5) (2005) A858-A863.
- [26] Yang J., Xu J.J. Nonaqueous SolGel synthesis of high performance LiFePO₄ // Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A515-A518.
- [27] Lin Y., Gao M.X., Zhu D., Liu Y.F., Pan H.G. Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO₄/C // J. Power Sources 184 (2008) 444-448.
- [28] Vadivel Murugan A., Muraliganth T., Manthiram A. Rapid microwave-solvothermal synthesis of phospho-olivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries // Electrochem. Commun. 2008. Vol. 10. P. 903-906
- [29] Yang M.-R., Teng T.-H., Wu Sh.-H. LiFePO₄/carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis // J. Power Sources. 2006. Vol. 159. P. 307-311.
- [30] Huang C., Ai D., Wang L., Hel X. Rapid synthesis of LiFePO₄ by co-precipitation // Chem. Lett. 42 (10) (2013) 1191-1193.
- [31] Chang Z.R., Lv H.J., Tang H.W., Li H.J., Yuan X.Z., Wang H. Synthesis and characterization of high density LiFePO₄/C composites as cathode materials for lithium ion batteries // Electrochim. Acta. 54 (2009) 4595-4599.
- [32] Konarova M., Taniguchi I. Preparation of LiFePO₄/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties // Mater. Res. Bull. 2008. Vol. 43. P. 3305-3317.
- [33] Xu Zh., Xu L., Lai Q., Ji X. Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes // Mater. Chem. Phys. 2007. Vol. 105. P. 80-85.
- [34] Striebel K., Shim J., Sierra A., Yang H., Song X., Kostecki R., McCarthy K. The development of low cost LiFePO₄-based high power lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2007. Vol. 146. P. 33-38.
- [35] Jugovic D., Mitric M., Cvjeticanin N., Jancar B., Mentus S., Uskokovic' D. Synthesis and characterization of LiFePO₄/C composite obtained by sonochemical method // Solid State Ion. 179 (2008) 415-419.
- [36] Cho T.H., Chung H.T. Synthesis of olivine type LiFePO₄ by emulsion drying method // J. Power Sources. 133 (2004) 272-276.
- [37] Myung S.T., Komaba S., Hirosaki N., Yashiro H., Kumagai N. Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO₄/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material // Electrochim. Acta. 49 (2004) 4213-4222.
- [38] Myung S.T., Chung H.T. Preparation and characterization of LiMn₂O₄ powders by the emulsion drying method // J. Power Sources. 84 (1999) 32-38.
- [39] Myung S.T., Kumagai N., Komaba S., Chung H.T. Preparation and electrochemical characterization of LiCoO₂ by the emulsion drying method // J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 1081-1085.
- [40] Gotoh K., Masuda H., Higashitani K. Powder Technology Handbook, seconded. Marcel Dekker Inc., New York, 1997.
- [41] Park K.S., Son J.T., Chung H.T., Kim S.J., Kim C.H., Lee C.H., et al., Synthesis of LiFePO₄ by coprecipitation and microwave heating // Electrochem. Commun. 5 (2003) 839-842.

- [42] Wang L., Huang Y., Jiang R., Jia D. Preparation and characterization of nanosized LiFePO₄ by low-temperature solid-state coordination method and microwave heating // *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 6778-6783.
- [43] Beninati S., Damen L., Mastragostino M. MW assisted synthesis of LiFePO₄ for high power applications // *J. Power Sources.* 180 (2008) 875-879.
- [44] Murugan A.V., Muraliganth T., Manthiram A. Rapid microwave solvothermal synthesis of phosphoolivinenanorods and their coating with a mixed-conducting polymer for lithium ion batteries // *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 903-906.
- [45] Bykov Y.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. High temperature microwave processing of materials // *J. Phys. D Appl. Phys.* 34 (2001) R55-R75.
- [46] Li W., Ying J., Wan C., Jiang C., Gao J., Tang C. Preparation and characterization of LiFePO₄ from NH₄FePO₄ · H₂O under different microwave heating conditions // *J. Solid State Electrochem.* 11 (6) (2007) 799-803.
- [47] Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., et al., One-step microwave synthesis and characterization of carbon modified nanocrystalline LiFePO₄ // *Electrochim. Acta.* 54(11) (2009) 3206-3210.
- [48] Zhang W.J. Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: a review // *J. Power Sources* 196 (2011) 2962-2970.
- [49] Song M.S., Kang Y.M., Kim J.H., Kim H.S., Kim D.Y., Kwon H.S., et al., Simple and fast synthesis of LiFePO₄/C composite for lithium rechargeable batteries by ballmilling and microwave heating // *J. Power Sources.* 166 (1) (2007) 260-265.
- [50] Zou H., Zhang G., Shen P.K. Intermittent microwave heating synthesized high-performance spherical LiFePO₄/C for Li-ion batteries // *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 149-152.
- [51] Song M.S., Kang Y.M., Kim Y.I., Park K.S., Kwon H.S. Nature of insulating phase transition and degradation of structure and electrochemical reactivity in an olivine structured material, LiFePO₄ // *Inorg. Chem.* 48 (17) (2009) 8271-8275.
- [52] Guo X.F., Zhan H., Zhou Y.H. Rapid synthesis of LiFePO₄/C composite by microwave method // *Solid State Ion.* 180 (2009) 386-391.
- [53] Wold A., Dwight K. *Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulphides.* Chapman & Hall Inc., New York, 1993.
- [54] Zou H., Zhang G., Shen P.K. 2010. *Mater Res Bull.* 45 149.
- [55] Amol Naik, Jian Zhou, Chao Gao, Lin Wang (2014). Microwave Assisted Solid State Synthesis of LiFePO₄/C Using Two Different Carbon Sources // *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014). P. 6124-6133.
- [56] Wang L., Jia D., Huang Y. Microwave synthesis method of lithium iron phosphate anode material for lithium secondary batteries // *Faming Zhuanli Shenqing.* 2008; CN 101121508 A 20080213.
- [57] Gong Z., Yang Y. 2011. *Energy Environ. Sci.* 4 3223.
- [58] Murugan V.A., Muraliganth T., Manthiram A. 2008. *Electrochem. Commun.* 10 903.
- [59] Dimesso L., Spanheimer C., Jacke S., Jaegermann W. 2011. *Ionics.* 17 429.
- [60] Harrison K.L., Bridges C.A., Paranthaman M.P., Segre C.U., Katsoudas J., Maroni V.A., Idrobo J.C., Goodenough J.B., Manthiram A. 2013. *Chem. Mater.* 25 768.
- [61] BBilecka I., Hintennach A., Djerdj I., Novak P., Niederberger M. Efficient microwave-assisted synthesis of LiFePO₄ mesocrystals with high cycling stability // *Journal of Materials Chemistry.* 2009; 19:5125-5128.
- [62] Lianhong Zhang, Hongyu Liang. Rapid Synthesis of LiFePO₄ Nanoparticles by Microwave Assisted Hydrothermal Method *Russian Journal.*
- [63] Devaraju K.M., Honma I. 2012 *Adv. Energy Mater.* 2 284.
- [64] Ji H., Yang G., Ni H., Roy S., Pinto J., Jiang X. 2011. *Electrochim. Acta.* 56 3093.
- [65] Yong Zhang*, Hui Feng, Xingbing Wu, Lizhen Wang, Aiqin Zhang, Tongchi Xia, Huichao Dong, Minghao Liu One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO₄ *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3206-3210.
- [66] Bao S.J., Liang Y.Y., Li H.L. 2005. *Mater. Lett.* 59 3761.

[67] Zhang Y., Dua P., Wang L., Zhang A., Song Y., Li X., Lv Y. 2011. Synthetic Met. 161 548.

[68] Zhang Q., Jiang W., Zhou Z., Wang S., Guo X., Zhao S., Ma G. 2012. Solid State Ionics. 218 31.

Резюме

A. K. Рахимова, А. К. Галеева

ЛИТИЙ ТЕМІР ФОСФАТЫНЫҢ СИНТЕЗДЕУ ӘДІСТЕРІ: МИКРОТОЛҚЫНДЫ СИНТЕЗ – LiFePO_4 СИНТЕЗІ ҮШІН ПЕРСПЕКТИВТІ ӘДІС

Мақалада қазіргі таңда литий темір фосфатын синтездеу әдістері қарастырылған, микротолқынды синтез әдісі ең тез әрі арзан тәсіл екені көрсетілген.

Түйін сөздер: литий темір фосфаты, микротолқынды синтез, катодтық материал, литий-ионды аккумуляторлар.

Summary

A. K. Rakhimova, A. K. Galeleyva

METHOD OF SYNTHESIS OF LITHIUM IRON PHOSPHATE: MICROWAVE SYNTHESIS IS A PROMISING METHOD FOR SYNTHESIS OF LiFePO_4

The article deals with synthesis of lithium iron phosphate at present, the method of microwave synthesis is the fastest and cheapest approach.

Key words: lithium iron phosphate, microwave synthesis, cathodic material, lithium-ion accumulators.

В. Д. НАЗАРОВА, А. У. БЕКТЕМИСОВА,
Н. Е. КАРАБЕКОВА, Н. В. УСКОВ, Л. С. МИХАЛЬЧУК

Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,
Петропавловск, Республика Казахстан

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИПИДОВ В РАСТЕНИИ *LINOSYRIS VILLOSA*

Аннотация. Липиды, как белки и углеводы, являются основными органическими веществами клеток живых организмов. Они выполняют энергетическую, строительную, защитную функции. Липиды являются также ценными компонентами продуктов питания, определяют в продуктах питания пищевую, биологическую ценность и вкусовые качества. В растениях накапливаются, главным образом, в семенах и плодах. У животных и рыб липиды концентрируются в мозговой и нервной тканях. В состав липидов входят ненасыщенные и насыщенные кислоты. К ненасыщенным кислотам относятся олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты. Из всех непредельных кислот, содержащихся в природных жирах, наиболее распространена олеиновая кислота. Из предельных кислот наиболее распространена в природе пальмитиновая кислота. Она присутствует во всех жирах, ее количество составляет до 50%. В качестве спирта в состав жиров входит трехатомный спирт-глицерин.

Выделение липидов из природных объектов вели в аппарате Сокслета методом экстракции органическими растворителями (спирт, бензол, ацетон, хлороформ и их смесь (хлороформ-спирт в соотношении 1:1)). Выделенные липиды исследовали качественными реакциями и путем определения аналитических констант (йодное, кислотное, эфирные числа и число омыления). Установили, что в растении *Linosyris villosa* присутствуют только глицерофосфолипиды.

Ключевые слова: растение *Linosyris villosa*, экстрагенты (бензол, спирт, ацетон, хлороформ, смесь хлороформ-спирт 1:1), константы жира (йодное, кислотное, эфирные числа и число омыления), глицерофосфолипиды.

Липиды вместе с белками и углеводами, составляют основную массу органических веществ, содержащихся в клетке. Их широко используют при получении многих продуктов питания, так как они являются важными компонентами, полупродуктов и готовых продуктов питания. Липиды определяют в продуктах питания пищевую, биологическую ценность и вкусовые качества [1]. Липиды не растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях [2]. В растениях липиды накапливаются, главным образом, в семенах и плодах. Содержание их в разных культурах различно (таблица 1).

У животных и рыб липиды концентрируются в мозговой и нервной тканях [3]. В растениях количество липидов зависит от сорта, места и условий их произрастания, а у животных – от вида, состава корма и условий содержания [4].

Таблица 1 – Содержание липидов в зерновых культурах

| Культура | Содержание, % | Культура | Содержание, % |
|--------------|---------------|------------|---------------|
| Подсолнечник | 35 | Пшеница | 2,7 |
| Лен | 29 | Рожь | 2,5 |
| Конопля | 32 | Кукуруза | 5 |
| Соя | 20 | Хлопчатник | 28 |
| Мак | 45 | Арахис | 49 |

По химическому строению липиды являются производными жирных кислот и спиртов. Липиды делят на две основные группы: простые и сложные. К простым липидам относятся жиры, воска и стериды. Сложные липиды содержат в своём составе фосфорную кислоту и аминокислоты [5].

По строению и способности к гидролизу липиды разделяют на омыляемые и неомыляемые. Омыляемые липиды при щелочном гидролизе образуют мыла. В состав жиров входят, главным образом, триацилглицерины, диацилглицерины и моноацилглицерины [1].

В состав ацилглицеринов входят ненасыщенные и насыщенные кислоты. К ненасыщенным кислотам относятся олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты. Из всех непредельных кислот, содержащихся в природных жирах, наиболее распространена олеиновая кислота. В очень многих жирах олеиновая кислота составляет больше половины от всей массы кислот. К насыщенным кислотам относятся капроновая, пальмитиновая, стеариновая, лауриновая, миристиновая. Из предельных кислот наиболее распространена в природе пальмитиновая кислота. Она присутствует во всех жирах составляет до 50% от всего содержания кислот. Стеариновая кислота содержится в больших количествах только в запасных жирах растений и животных.

Триацилглицерины (ТАГ), молекулы которых содержат одинаковые остатки жирных кислот, называются простыми, а различные остатки кислот – смешанными. Природные жиры и масла содержат, главным образом, смешанные триацилглицерины.

Чистые ацилглицерины – бесцветные вещества без вкуса и запаха. Окраска, запах и вкус природных жиров определяется наличием в них специфических примесей, характерных для каждого вида жира [2]. Температуры плавления и затвердевания ацилглицеринов не совпадают, что обусловлено наличием нескольких кристаллических модификаций. По современным представлениям, молекулы триацилглицерина имеют форму вилки, кресла, стержня [1, 2].

Температура плавления триглицеринов, содержащих остатки транс-ненасыщенных кислот, выше, чем у ацилглицеринов, содержащих остатки цис-ненасыщенных кислот с тем же числом атомов углерода [2].

Смеси индивидуальных ацилглицеринов либо образуют твердые растворы (то есть смешанные кристаллы), либо дают «эвтектики» (механические смеси кристаллов) [6].

Разница в температурах плавления глицеридов разного состава лежит в основе демаргаринизации – выделения из смеси наиболее высокоплавкой фракции глицеридов.

Другой важной группой простых липидов являются воски. Воски широко распространены в природе. В растениях они покрывают тонким слоем листья, стебли, плоды, предохраняя их от смачивания водой, высыхания, действия микроорганизмов. Содержание восков в зерне и плодах невелико.

В состав липидов растительных масел и жиров входят гликолипиды. Гликолипиды – это большая и разнообразная по строению группа нейтральных липидов, в состав которых входят остатки моноз. Они в небольших количествах содержатся в растениях, животных и микроорганизмах. Гликолипиды участвуют в построении мембран и определяют качество зерна.

Важнейшими представителями сложных липидов являются фосфолипиды. Их молекулы построены из остатков спиртов, жирных кислот, фосфорной кислоты и некоторых других соединений [1, 2].

Фосфолипиды делят на две группы – запасные (резервные) и структурные (протоплазматические). Запасные липиды, в основном жиры, обладают высокой калорийностью. Они являются энергетическим строительным резервом организма. Высокая калорийность жира позволяет организму в экстремальных ситуациях существовать за счёт его запасов «жировых депо». До 90% всех видов растений содержат запасные липиды, главным образом, в семенах. Они являются защитными веществами и помогают растению переносить неблагоприятное воздействие внешней среды. Запасные липиды животных и рыб, концентрируясь в подкожной жировой ткани, защищают организм от травм [6, 7].

Структурные липиды образуют сложные комплексы с белками, углеводами, из которых построены мембраны клеток и клеточных структур, и участвуют в разнообразных сложных процессах, протекающих в клетках. Связанные липиды выделяются из растений гидрофильными полярными растворителями или их смесями: хлороформ-метанол, хлороформ-этанол, которые разрушают некоторые белково-липидные и гликолипидные соединения [9, 10].

В пищевой промышленности состав и качество жиров и масел определяется с помощью разнообразных аналитических «чисел». Наибольшее значение имеют числа: кислотное, омыления и йодное [1-3].

Кислотное число используют при расчете количества щелочи, необходимой для рафинации жиров и масел [6].

Число омыления позволяет судить о средней молекулярной массе входящих в состав липидов жирных кислот и определить при мыловарении количество щелочи, необходимое для омыления жира [7, 8].

Йодное число – это показатель, характеризующий неопределённость жирных кислот, входящих в состав жира [2].

Растительные жиры и масла являются обязательным компонентом пищи, источником энергетического материала для человека. Это незаменимые

факторы питания, определяющие его биологическую эффективность. Человек должен употреблять 30-33% жиров.

Длительное ограничение жиров в питании приводит к отклонениям в физиологическом состоянии организма: нарушается деятельность центральной нервной системы, снижается устойчивость организма к инфекциям, сокращается продолжительность жизни. Избыточное потребление жиров нежелательно, оно приводит к ожирению, сердечно-сосудистым заболеваниям [6, 7].

В питании имеет значение содержание полиненасыщенных кислот. К таким кислотам относятся линолевая, линоленовая и арахидоновая. Биологически наиболее активны арахидоновая и линолевая кислоты; линоленовая кислота усиливает действие линолевой кислоты. В 1928 г. Гоген и Гантер предложили считать эти 3 кислоты витамином F. Линоленовая и линолевая кислоты не синтезируются в организме человека, арахидоновая – синтезируется из линолевой кислоты при участии витамина B₆. Поэтому они получили название «незаменимых». Принадлежность высших ненасыщенных жирных кислот к витаминам признаётся не всеми, так как неизвестна их каталитическая функция в организме и отсутствие явных признаков авитаминоза у человека. Однако при исключении этих кислот из корма животных были получены яркие симптомы F-авитаминоза: сухость кожного покрова, выпадение волос, задержка роста, потеря чувствительности и онемение конечностей.

Витамин F, представляющий собой 3 кислоты, участвует в регуляции обмена липидов. Особенно важно, что непредельные высшие жирные кислоты способствуют выведению из организма животных и человека холестерина, а это препятствует развитию атеросклероза. В последние годы широко о себе заявила арахидоновая кислота: она оказалась предшественником нового типа гормонов – простагландинов.

Простагландины – соединения с широким спектром гормонального действия. Данные о их существовании относятся к 1930 г., хотя свое название они получили только в 1957 г., когда С.Бергстром выделил их в кристаллическом состоянии. Простагландины оказались производными полиеновых жирных кислот, с 20-ю углеродными атомами. В зависимости от строения циклической части молекулы различают природные простагландины A, B, C, D, E, F, G, и H, а число двойных связей в боковых цепях перечисленных типов простагландинов обозначают цифровыми индексами, например E₂, содержит 2 двойные связи в боковой цепи. В настоящее время известно около 30 природных простагландинов и синтезировано около 500 их аналогов. Действие простагландинов отличается крайне разнообразными физиологическими и фармакологическими эффектами. В связи с этим они находят всё более широкое применение при создании новых лекарственных средств.

Линоленовая кислота образует другие полиненасыщенные жирные кислоты. В состав полиненасыщенных кислот семейства омега-3 входит

α -линоленовая кислота. Линолевая и арахидоновая кислоты входят в семейство омега-6. Соотношение омега-6/омега-3 в рационе составляет для здорового человека соотношение 10:1, для лечебного питания – от 3:1 до 5:1 [10].

Арахидоновая кислота в продуктах питания содержится в незначительном количестве, а в растительных маслах ее практически нет. В большом количестве арахидоновая кислота содержится в яйцах- 0,5%, субпродуктах 0,2-0,3%, в мозговом веществе - 0,5% и свином сале.

По современным представлениям наиболее целесообразно использовать в каждый отдельный приём жиры, имеющие сбалансированный состав, а не потреблять жирные продукты различного состава в течение суток [8-10].

Важной в питании группой липидов являются фосфолипиды, участвующие в построении клеточных мембран и транспорте жира в организме, они способствуют лучшему усвоению жиров и препятствуют ожирению печени. В ходе технологического процесса липиды исходного сырья претерпевают разнообразные превращения. Значительные изменения происходят в липидном комплексе. Все это сказывается на составе, а также на их пищевой и биологической эффективности [8].

Не менее сложные процессы протекают при хранении продуктов питания. Так, при хранении пшеничной муки идут процессы гидролитического и окислительного прогоркания. Образующиеся продукты взаимодействуют с белками, влияя на хлебопекарное достоинство пшеничной муки. При развитии окислительных процессов в продуктах питания накапливаются нежелательные для организма человека вещества, которые вызывают патологию. Следовательно, сохранность липидов от окисления является важной задачей для человека [8, 10].

Известно, что поступление в организм достаточного количества жирных кислот уменьшает нагрузку на сердечно-сосудистую систему. Жирные кислоты используются при лечении многих серьезных заболеваний. Это бронхиальная астма, аритмия, сахарный диабет, язва желудка, повышенное кровяное давление, повышенный уровень холестерина и триглицеридов [11]. Простагландины являются модуляторами. Они воздействуют на стероидные гормоны и участвуют в регуляции иммунной системы, повышают тонус мышц, влияют на сократительную способность. Введение в организм миллионной доли грамма простагландинов оказывает мощное действие на функции почти всех органов и систем. Это обстоятельство позволило создать лекарственные формы на основе простагландинов, например, простин, сулпростин [12-14].

Объектом нашего исследования являлось растение *Lynosyris villosa* (грудница мохнатая) Северо-Казахстанской популяции, собранная в фазу цветения. Химический состав растения изучается впервые. В народной медицине *Lynosyris villosa* применяется при лечении бронхиальной астмы, стенокардии, болезнях печени, зубной и ревматических болях. На основе растения получены лекарственные формы мазь, настойка, лейкопластыри, которые обладают противовоспалительным, антидерматитным, антисепти-

ческим действиями. Представляет интерес дальнейшее исследование химического состава лекарственного растения, в частности, изучение липидов, которые в последние годы вызывают живой интерес у ученых, как класс природных соединений, проявляющий широкий спектр биологического действия.

Для установления качества сырья определили фармакопейные показатели (влажность, зольность, количество экстрактивных веществ). Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Фармакопейные показатели сырья

| Органы растения | Влажность, % | Зольность, % | Объем экстракта, мл | Масса абсолютно сухой навески | Количество экстрактивных веществ, % |
|--------------------------|--------------|--------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Надземная часть растения | 6,50 | 5,61 | 110 | 0,935 | 23,53 |

Экстракцию липидов из воздушно-сухого сырья проводили в аппарате Сокслета органическими растворителями (этанол, бензол, ацетон, хлороформ и их смесями (хлороформ-этанол в соотношении 1:1). Содержание липидов в ацетоновом экстракте составило- 14,4%, в этанольном – 21,7%, в бензольном -18,8%, в хлороформном-15,8%, в смеси – 23,8%. Объединенные экстракты упарили досуха. Масса осадка составила 0,27г. Для липидов определили следующие аналитические показатели: 1) йодное число составило - 103; 2) число омыления -614; 3) Кислотное число -11; 4) Эфирное число - 603 [6]. Хлороформный экстракт исследовали на присутствие глицерина и холестерина. С помощью акролеиновой пробы доказали наличие глицерина в липидах грудницы мохнатой. Реакциями Шиффа, Витта, Сальковского подтвердили отсутствие холестерина [8]. Следовательно, в *Linomyrsus villosa* как мы предполагаем содержатся только глицерофосфолипиды.

REFERENCES

- [1] Shcherbakov V.G. Lipidy. Biokhimiya. Sankt-Peterbúrg; GIORD, 2004. P. 234-253.
- [2] Nechaev A.P. Lipidy. Pievaia himiia. Sankt-Peterbúrg; GIORD, 2004. 187 p.
- [3] Granberg I.I. Jury. Organicheskaia himiia. M.: Drofa, 2002. P. 393-394.
- [4] Chernenko T.V., Ýlchenko N.T., Glýshenkova A.I. Himicheskoe issledovanie CALLISIA FRAGRANCE // Himiia prirod. soedin. 2007. N 3. P. 212-213.
- [5] Hatiashvili N.S., Gogilashvili L.N., Iarosh E.A. Lipidy semian STERCULIA PLATANI FOLIA // Himiia prirod. soedin. 2007. N 3. P. 262-263.
- [6] Kemertelidze E.P. Neutralnye lipidy semian CERCIS SILIQVASTRUM // Himiia prirod. soedin. 2007. N 4. P. 318-319.
- [7] Isai S.V., Býsarova N.G., Drozdov A.L. Lipidy ploskogo morskogo eja SCAPHECHINUS MIRABILIS // Himiia prirod. soedin. 2007. N 4. P. 320-323.
- [8] Kislchenko V.S., Ýpyr L.V., Pýzak O.A. Analíz lipofilnyh fraktsii listev i vetok ARME-NIACA VULGARIS // Himiia prirod. soedin. 2007. N 6. P. 571-574.
- [9] Arípova S.F., Tashhodjaev B. Himicheskii sostav plodov CAPPAPIS SPINOSA // Himiia prirod. soedin. 2007. N 2. P. 149-151.

- [10] Zaichikova S.G., Samylina I.A., Novojilova T.I. Izýchenie lipidnogo i flavonoidnogo sostava obraztsov nekotoryh vidov roda China // Himiko-farmatsevticheski jýrnal. 2001. Vol. 35, N 5.
- [11] Kýrkin V.A., Aznagýlova A.V. Fitohimicheskoe issledovanie nadzemnoi chasti odývanchika lekarstvennogo // Himia rastitelnogo syria. 2017. N 1. P. 99-105.
- [12] Serebriannikova O.V., Strelnikova E.B., Rýsskih I.V., Preis Iý.I., Dýchko M.A. Himicheski sostav lipidov listostebelnyh mhov – torfoobrazovatelye evtrofnyh bolot Zapadnoi Sibiri Altaia // Himia rastitelnogo syria. 2016. N 1. P. 63-69.
- [13] Sleptsov I.V., Hlebnyi E.S., Jýravskaya A.N. Lipidy, jirnye kisloty i flavonoidy v listyah Amapanthus Remzoflexus, proizrastajúya v ýsloviyah tsentralnoi Iakýtu. // Himia rastitelnogo syria. 2017. N 3. P. 77-84.
- [14] Makarchenko S.P., Shmakov V.N., Konenkina T.A., Dýdareva L.V. Jirnokislotnyi sostav lipidov kallýsov dvýh vidov listvennitsy // Himia rastitelnogo syria. 2014. N 2. P. 121-127.
- [15] Graskova I.F., Dýdareva L.V., Jivetev M.A., Stolbniakova A.V., Sokolova N.A., Voimkov V.K. Dinamika sezonnyh izmeneni jirnokislotnogo sostava, stepeni nenasyennosti jirnyh kislot i aktivnost atsillipidnyh desatýraz v tkaniyah nekotoryh lekarstvennyh rasteni, proizrastajúy v ýsloviyah predbaikalia // Himia rastitelnogo syria. 2011. N 4. P. 223-230.
- [16] Velikorodov A.V., Kovalev V.B., Nosachev S.B., Tyrkov A.G., Morozova L.V. Jirnokislotnyi sostav masel semian nekotoryh dikorastýy i kýltivirýemyh rasteni Astrahanskoj oblasti, polýchennyh metodom sverhkriticheskoj flýuidnoj ekstraktsii // Himia rastitelnogo syria. 2018. N 2. P. 153-158.

Резюме

*В. Д. Назарова, А. Э. Бектемісова,
Н. Е. Қарабекова, Н. В. Усков, Л. С. Михальчук*

LINOSYRIS VILLOSA ӨСІМДІГІНЕН ЛИПИДТЕРДІ АНЫҚТАУ

Липидтер, ақуыздар мен көмірсулар сияқты, тірі ағзалардың жасушаларының негізгі органикалық заттарын құрайды. Олар энергиялық, құрылыстық, қорғаныш қызметтерін атқарады. Липидтер тағамның құнды құрамдас бөлігі болып табылады. Липидтер тамақ өнімдерінде тағамдық, биологиялық құндылықтар мен дәмді қасиеттерді анықтайды. Өсімдіктерде липидтер негізінен тұқымдар мен жемістерде жиналады. Жануарлар мен балықтарда липидтер ми мен жүйке ұлпаларында шоғырланған. Липидтердің құрамына қанықпаған және қаныққан қышқылдар кіреді. Қанықпаған қышқылдар қатарына олеин, линол, линолен қышқылдары жатады. Табиғи майлардағы барлық қанықпаған қышқылдардың ішінен олеин қышқылы ең кең таралған. Қаныққан қышқылдардан пальмитин қышқылы табиғатта кең таралған. Ол барлық майларда болады, олардың мөлшері 50% дейін жетеді. Спирт ретінде майлардың құрамына ұшатомды спирт-глицерин кіреді.

Липидтерді Сокслет аппаратында органикалық еріткіштермен (спирт, бензол, ацетон, хлороформ және хлороформ-спирт қоспасы 1:1 арақатынасында) экстракция арқылы табиғи нысандардан бөліп алады. Бөлініп алынған липидтерді сапалы реакциялармен және аналитикалық тұрақтылар (йодты, қышқылды, эфирлік сандар және сабындану саны) анықтау жолымен зерттелді. *Linosyris villosa* өсімдігінде глицерофосфолипидтердің бар екендігі анықталды.

Түйін сөздер: *Linosyris villosa* өсімдігі, экстрагенттер (бензол, спирт, ацетон, хлороформ, қоспа хлороформ-спирт 1:1), майдың тұрақтылары (йодты, қышқылды, эфирлік сандары және сабындану саны), глицерофосфолипидтер.

Summary

*V. D. Nazarova, A. U. Bektemisova,
N. E. Karabekova, N. V. Uskov, L. S. Mihalchuk*

DETERMINATION OF LIPIDS IN PLANT LYNOSYRIS VILLOSA

Lipids, like proteins and carbohydrates, are the main organic substances of the cells of living organisms. They perform energy, building, protective functions. Lipids are also valuable components of food. Lipids determine nutritional, biological value and taste qualities in food products. In plants, lipids accumulate mainly in seeds and fruits. In animals and fish, lipids are concentrated in the brain and nerve tissues. The composition of lipids includes unsaturated and saturated acids. The unsaturated acids include oleic, linoleic, linolenic acids. Of all the unsaturated acids contained in natural fats, oleic acid is the most common. Of the limiting acids, palmitic acid is most common in nature. It is present in all fats, its amount is up to 50%. As an alcohol, triatomic alcohol-glycerin is a part of fats.

Lipids were isolated from natural objects in the Soxhlet apparatus by extraction with organic solvents (alcohol, benzene, acetone, chloroform, and their mixtures (chloroform-alcohol in the ratio 1: 1). The selected lipids were studied by qualitative reactions and by determining analytical constants (iodine, acid, ester numbers and saponification numbers.) It was found that only glycerophospholipids are present in the *Linosyris villosa* plant.

Key words: *Linosyris villosa* plant, extractants (benzene, alcohol, acetone, chloroform, chloroform-alcohol mixture 1: 1), fat constants (iodine, acid, ester numbers and saponification number), glycerophospholipids.

П. С. ДМИТРИЕВ¹, И. А. ФОМИН², А. В. НЕСТЕРЕНКО¹, К. А. ОСТРОВНОЙ¹

¹РГП на ПХВ Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева, Петропавловск, Республика Казахстан,

²Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТА САПРОПЕЛЯ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ОЗЕР СЕВЕРО-КАЗАХСТАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Аннотация. На основе использования органоминеральных донных отложения эвтрофного озера Кызылжарского района Северо-Казахстанской области получен раствор сапропеля методом экстракции, заключающейся в выдержке донных отложений в дистиллированной воде в течение 24 ч, фильтрование полученных суспензии и концентрирование водного раствора сапропеля путем упаривания до 1/3 объема при 40 °С. Определены физико-химические характеристики его растворов, влияющие на качество получаемого продукта. Проведены испытания на всхожесть и энергию прорастания семян зерновых культур. Установлено, что энергия прорастания семян пшеницы и ячменя в ходе проведения эксперимента увеличилась в 1,5 раза.

Ключевые слова: плодородие, почва, органические удобрения, сапропель, повышение урожайности, органическое земледелие, органоминеральные накопления озер.

Введение. Одной из важных задач агропромышленного комплекса Республики Казахстан для обеспечения продовольственной безопасности является повышение урожайности сельскохозяйственных культур. В условиях конкурентной рыночной экономики и растущих экологических проблем, связанных с сельскохозяйственной деятельностью, для повышения урожайности сельскохозяйственных культур требуется использование экологически чистых удобрений с низкой себестоимостью, среди которых наиболее предпочтительны органоминеральные донные отложения пресноводных озер – сапропели [1, 2].

Сапропель является естественным осадком, образовавшимся на дне пресноводных озер из разложившихся в воде мелких организмов и растительности. Они имеют сложный компонентный состав. Органическая часть состоит из белков, аминокислот, витаминов, макро и микроэлементов, гуминовых веществ, эстрагенно подобных соединений и антибиотиков. Минеральная часть в сапропеле представлена карбонатами, фосфатами, сульфатами и другими солями, свойства которых полезны с агрохимической и биологической точки зрения [3].

Опыт применения сапропеля в качестве органического удобрения имеет положительный эффект, как в практике земледелия, так и растениеводства. Исследования показали положительное влияние сырого сапропеля Северо-

Казахстанской области на морфометрические параметры, на динамику роста и конечную урожайность сельскохозяйственных культур [4]. Однако наличие в нем соединений кремния железа и алюминия, входящих в состав песка и глины, являются нежелательным балластом, что приводит к загрязнению почв. Использование концентрированного экстракта сапропеля, полученного на основе ресурсов местных озер в предпосевной обработке семян, с одной стороны, способствует непосредственному снабжению семян биологически активными веществами, макро- и микроэлементами, а с другой, обеспечит экономический эффект, выражающийся в виде прибавки урожайности экологически чистой продукции при малых затратах [5].

Цель исследования – получение концентрированного экстракта сапропеля на основе органоминеральных ресурсов озер Северо-Казахстанской области и применение его в предпосевной обработке зерновых культур для повышения урожайности.

Методы исследования. В опытах использовали органоминеральные донные отложения эвтрофного озера Кызылжарского района Северо-Казахстанской области.

Методика получения экстракта сапропеля заключалась в выдержке 200 г донных отложений в 500 мл дистиллированной воде в течение 24 ч, фильтрование полученных суспензии и концентрировании водного раствора сапропеля путем упаривания до 1/3 объема при 40 °С. Концентрация исходного раствора, установленная по результатам определения сухого остатка, составила 0,69 г/дм³.

Для дальнейшей апробации нашей методики, проведены исследования по установлению физико-химических характеристик его растворов и построению калибровочных зависимостей. В качестве основных характеристик, влияющих на качество сапропеля, определили кинематическую вязкость (η), электропроводность (χ), рН, плотность (ρ) и коэффициент пропускания (T). Интервал варьирования концентраций растворов сапропеля задали от 0 до 0,69 г/дм³, при этом растворы готовили путем разбавления исходного концентрата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований представлены в таблице 1.

После построения зависимостей коэффициента пропускания, электропроводности и кинематической вязкости от концентрации сапропеля (рисунки) и их аппроксимации получены однопараметрические выражения позволяющие рассчитать концентрацию водных растворов сапропеля при известных показателях качества (уравнение (1)-(3)).

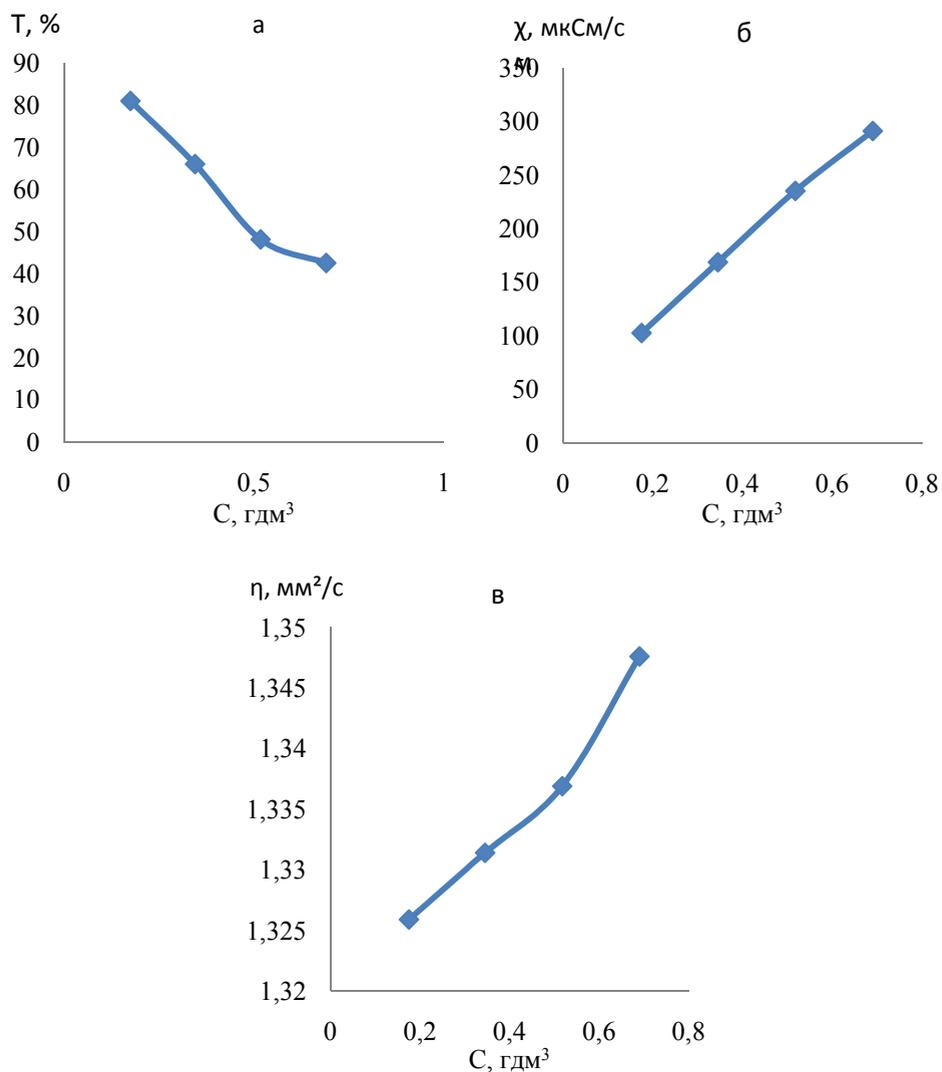
$$C_{\text{сапр}} = -0,743 \ln(T) + 3,4417 \quad (1)$$

$$C_{\text{сапр}} = 0,0027 \cdot \chi - 0,1081 \quad (2)$$

$$C_{\text{сапр}} = 645,44 \cdot \eta^2 - 1749,6 \cdot \eta + 1185,8 \quad (3)$$

Таблица 1 – Характеристики экстракта сапропела

| $C_{\text{сапр}}$, г/дм ³ | T, % | χ , мкСм/см | pH | ρ , г/см ³ | η , мм ² /с |
|---------------------------------------|------|------------------|------|----------------------------|-----------------------------|
| 0,1750 | 80,9 | 102,3 | 5,25 | 0,997 | 1,3259 |
| 0,3450 | 65,9 | 168,4 | 6,37 | 0,995 | 1,3314 |
| 0,5175 | 48,0 | 235,0 | 6,58 | 0,996 | 1,3369 |
| 0,6900 | 42,4 | 290,9 | 6,74 | 0,995 | 1,3476 |



Зависимости коэффициента пропускания (а), электропроводности (б) и кинематической вязкости (в) от концентрации сапропела а: $l = 10$ см, $\lambda = 490$ нм

Полученные растворы разных концентраций использовались для проведения испытаний на всхожесть и энергию прорастания семян зерновых культур [6].

В качестве пробы взяты семена пшеницы сорта «Новосибирская-31» и ячменя сорта «Астана-2000» второй репродукции. Назначение семян: общие посевы. Пробы массой по 1000 г проращивали на фильтровальной бумаге при температуре 20°C. Энергию прорастания определяли через 3 сут, а всхожесть – через 7 сут.

Для семян пшеницы сорта «Новосибирской-31» использованы растворы следующих концентраций: 0,69, 0,5175 и 0,345 г/дм³, для семян ячменя сорта «Астана-2000» - 0,175 г/дм³.

Результаты анализов определения всхожести семян представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Всхожесть семян пшеницы сорта «Новосибирская-31»

| Показатель концентрации | Установленная всхожесть до анализа, % | Установленная всхожесть при анализе, % |
|--|---------------------------------------|--|
| Исходный раствор (0,69 г/дм ³) | 49 | 49 |
| Раствор (0,5175 г/дм ³) | 49 | 50 |
| Раствор (0,345 г/дм ³) | 49 | 50 |

Таблица 3 – Всхожесть семян ячменя сорта «Астана-2000»

| Показатель концентрации | Установленная всхожесть до анализа, % | Установленная всхожесть при анализе, % |
|------------------------------------|---------------------------------------|--|
| Раствор (0,175 г/дм ³) | 63 | 72 |

Результаты исследований по определению всхожести и энергии прорастания семян показывают, что всхожесть семян пшеницы сорта «Новосибирская-31» с применением обработки растворами концентраций 0,69; 0,5175 и 0,345 г/дм³ увеличилась на 1%. Всхожесть семян ячменя сорта «Астана-2000» с применением обработки раствором концентрацией 0,175 г/дм³ увеличилась на 9%, что, возможно, объясняется тем, что зерновые культуры различаются между собой по продолжительности поглощения питательных веществ. Так, к примеру, ячмень поглощает элементы питания за 30-35 дней, пшеница – за 48-55 дней. Ячмень чрезвычайно активен к потреблению элементов питания, хорошо отзывается на внесение органических удобрений. Пшеница наиболее требовательна к условиям минерального питания и произрастания, чем другие зерновые культуры.

Пшеница и ячмень относятся к культурам, требующим высокого плодородия почв; нуждаются в достаточном количестве удобрений, высокие урожаи дают на почвах с реакцией среды нейтральной или близкой к

нейтральной (рН 6,0-7,5). Ячмень хорошо произрастает и на слабокислых почвах (рН 5,5). Таким образом, возможно, обработка экстрактом семян зерновых культур повлияла на большую всхожесть семян ячменя, чем пшеницы, так как при измерении рН растворов было определено, что реакция среды полученных растворов относится к слабокислой и ближе к нейтральной.

Результаты анализов энергии прорастания семян представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 – Энергия прорастания семян пшеницы сорта «Новосибирская-31»

| Показатель концентрации | Установлено до анализа, % | Установлено при анализе, % |
|--|---------------------------|----------------------------|
| Исходный раствор (0,69 г/дм ³) | 25 | 42 |
| Раствор (0,5175 г/дм ³) | 25 | 44 |
| Раствор (0,345 г/дм ³) | 25 | 44 |

Таблица 5 – Энергия прорастания семян ячменя сорта «Астана-2000»

| Показатель концентрации | Установлено до анализа, % | Установлено при анализе, % |
|-------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Раствор (0,175 г/л) | 47 | 59 |

Энергия прорастания семян пшеницы сорта «Новосибирская-31» с применением обработки растворами концентраций 0,69; 0,5175, 0,345 г/л увеличилась в среднем на 18%, а энергия прорастания семян ячменя сорта «Астана-2000» с применением обработки концентрацией раствора 0,175 г/л увеличилась на 12%. Следовательно, энергия прорастания семян в ходе проведения эксперимента увеличилась примерно в 1,5 раза.

Выводы. Таким образом, полученный экстракт сапропеля является стимулятором роста семян зерновых культур, т.е. в большей степени влияет на энергию прорастания. Семена с высокой энергией наиболее жизнеспособны, семена со слабой энергией дают хилые и малоурожайные растения. Энергия прорастания воздействует на урожайность и качество продукции. Этот показатель зависит от их жизнеспособности и означает быстроту их прорастания, характеризует способность семян давать в полевых условиях дружные и ровные всходы, а значит, хорошую выровненность и выживаемость растений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аристархов А.Н. Оптимизация питания растений и применения удобрений в агроэкосистемах. – М.: ЦИНАО, 2000. – 524 с.
 [2] Рудакова И.П., Скворцова И.Н., Амосова Я.М., Новиков М.Н. Изменение химических и микробиологических свойств дерново-подзолистых почв под влиянием удобрений на

основе сапропеля // Удобрения и химические мелиоранты в агроэкосистемах. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – С. 210-218.

[3] Мишин Г.М. Физические и химические качества средне-уральских сапропелей // Вторая между. вет. науч. конф. по использованию сапропелей в сельском хозяйстве. – Свердловск, 1996. – С. 83-85.

[4] Дмитриев П.С., Белецкая Н.П., Фомин И.А. Использование сапропеля в качестве органоминерального удобрения для повышения урожайности сельскохозяйственных культур в рамках реализации проекта «зеленый мост» // Материалы V Международной научно-практической конференции. – Омск: ОМГПУ, 2014. – С. 57-60.

[5] Дмитриев П.С., Нестеренко А.В. К вопросу об использовании сапропеля для повышения урожайности с/х культур // VI международная научно-практическая конференция «Урбоэкосистемы: проблемы и перспективы развития». – Ишим, 2018. – С. 84-85.

[6] ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести.

REFERENCES

[1] Aristarhov A.N. Optimizaciya pitaniya rastenij i primeneniya udobrenij v agroekosistemah. M.: CINAО, 2000. 524 p.

[2] Rudakova I.P., Skvorcova I.N., Amosova Ya.M., Novikov M.N. Izmenenie himicheskikh i mikrobiologicheskikh svojstv dernovo-podzolistyh pochv pod vliyaniem udobrenij na osnove sapropelya // Udobreniya i himicheskie melioranty v agroekosistemah. M.: Izd-vo MGU, 1998. P. 210-218.

[3] Mishin G.M. Fizicheskie i himicheskie kachestva sredne-ural'skikh sapropelej // Vtorya mezhd. vet. naun. konf. po ispol'zovaniyu sapropelej v sel'skom hozyajstve. Sverdlovsk, 1996. P. 83-85.

[4] Dmitriev P.S., Beleckaya N.P., Fomin I.A. Ispol'zovanie sapropelya v kachestve organomineral'nogo udobreniya dlya povysheniya urozhajnosti sel'skohozyajstvennyh kul'tur v ramkah realizacii proekta «zelenyj most» // Materialy V Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. Omsk: OMGPU, 2014. P. 57-60.

[5] Dmitriev P.S., Nesterenko A.V. K voprosu ob ispol'zovanii sapropelya dlya povysheniya urozhajnosti s/h kul'tur // VI mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Urboekosistemy: problemy i perspektivy razvitiya». Ishim, 2018. P. 84-85.

[6] GOST 12038-84. Semena sel'skohozyajstvennyh kul'tur. Metody opredeleniya vskhozhesti.

Резюме

П. С. Дмитриев, И. А. Фомин, А. В. Нестеренко, К. А. Островной

СОЛТҮСТІК ҚАЗАҚСТАН ОБЛЫСЫНЫҢ КӨЛДЕРІНДЕГІ ОРГАНМИНЕРАЛДЫҚ РЕСУРСТАР НЕГІЗІН ПАЙДАЛАНЫП САПРОПЕЛЬ СЫҒЫНДЫСЫН АЛУ

Солтүстік Қазақстан облысы Қызылжар ауданының этрофикалық көлінің органикалық-минералды шөгінділерінің негізінде сутропел ерітіндісін 24 сағат ішінде дистилденген суда төменгі шөгінділерді ұстап тұратын, суспензияларды сүзгілеу және судың ерітіндісін булану арқылы шоғырландыру 40 ° С температурада 1/3-ке дейін шоғырландыру әдісімен алынды. Өнімнің сапасына әсер ететін оның шешімдерінің физика-химиялық сипаттамалары анықталған. Дәнді дақылдардың тұқымдарын өсіру және өсіру үшін сынау. Эксперимент барысында бидай мен арпа тұқымдарының өсу энергиясы 1,5 есеге артты.

Түйін сөздер: құнарлылық, топырақ, органикалық тыңайтқыштар, сапропел, өнімділікті арттыру, органикалық шаруашылық, көлдердің органоминералды жинақтары.

Summary

P. S. Dmitriev, I. A. Fomin, A. V. Nesterenko, K. A. Ostrovnoy

GETTING A SAPROPEL EXTRACT BASED ON THE USE OF ORGANOMINERAL RESOURCES OF LAKES OF THE NORTH KAZAKHSTAN REGION

Based on the use of organomineral donor deposits of eutrophic lakes in the Kyzylzhar district of North Kazakhstan oblast, a solution of sapropel was obtained by extraction as a result of exposure to donor deposits in distilled water for 24 hours, which allows filtering the resulting suspensions and concentrating in aqueous solution as a result of acceleration to 1/3 of the volume at 40 °C, Certain physico-chemical characteristics of its solutions, affecting the quality of the product. Testing for the universe and the germination energy of grain seeds. It was established that the germination energy of wheat and barley seeds during the course of the experiment increased 1.5 times.

Key words: fertility, soil, organic fertilizers, sapropel, yield increase, organic farming, organomineral accumulations of lakes.

А. Б. НИЯЗБЕКОВА, Т. А. ШАКИРОВ

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,
Уральск, Республика Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОРТОФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Аннотация. Рассмотрены антикоррозионные свойства неорганических ортофосфатных композиций по отношению к стали Ст-3 в зависимости от pH среды, природы и концентрации ортофосфата, природы иона модификатора. Исследования проводились по гостированным методикам. Методы исследования: гравиметрия, потенциометрия, фотоколориметрия, ИКС и РЭМ. На основании экспериментальных данных определены количественные показатели коррозионного процесса: скорость коррозионного процесса, степень защиты, глубинный показатель, коэффициент торможения и проведена оценка устойчивости образующейся пленки по бальной шкале коррозионной стойкости по отношению к стали. Анализ экспериментальных данных позволяет установить влияние вышеназванных факторов на протекание коррозионных процессов в исследуемых системах. Экспериментальные данные дополнены термодинамическими расчетами параметров коррозионного процесса, результаты которых хорошо коррелируют с кинетическими данными исследуемого процесса. В ходе работы также проведен анализ коррозионных отложений, свидетельствующие об образовании гидрооксофосфатных соединений на поверхности металла. Коррозионная стойкость образующихся соединений в этих системах на основании рассчитанных значений глубинного показателя коррозии соответствует 4 баллам (по ГОСТ 5272-90). Установленные закономерности способствуют созданию эффективных ортофосфатных ингибиторов с наивысшими степенями защиты.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, ортофосфаты, степень защиты, глубинный показатель

Введение. Проблема коррозии является одной из важнейших в промышленности, транспорте и сельском хозяйстве. Эксперты оценивают общие годовые затраты на борьбу с коррозией в 3-5 % от внутреннего валового продукта [1, 2]. По данным исследований международной ассоциации инженеров-коррозионистов (NACE) затраты США на борьбу с коррозией в 2011 г, например, составили почти 1 триллион долл. Цифры не утешающие, и стимулируют крупные компании по всему миру заниматься основательной антикоррозионной защитой.

Большую часть затрат составляют собственно расходы на антикоррозионную защиту, убытки при отказе оборудования по причине коррозии, также стоимость замены поврежденных узлов и, конечно, всевозможные аварии.

Одним из наиболее распространенных способов снижения уровня коррозионных потерь при эксплуатации промышленного оборудования является применение ингибиторов коррозии [3, 4]. К настоящему времени

накоплен значительный практический опыт их использования. Однако, различие в коррозионной агрессивности рабочих сред и изменение условий эксплуатации оборудования и сооружений на разных этапах разработки выдвигают новые требования к выбору ингибиторов и совершенствованию технологии ингибиторной защиты [5].

Несмотря на имеющуюся широкую номенклатуру реагентов, идет постоянный поиск новых ингибиторов и ингибирующих композиций, способных обеспечить комплексное защитное действие. В связи с этим актуальность настоящей работы заключается в поиске и внедрении ингибиторов комплексного действия для обеспечения эффективной и надежной эксплуатации промышленного оборудования.

Методика исследования. Целью работы является исследование эффективных ингибиторов коррозии комплексного действия.

В качестве ингибиторов исследованы: натрия дигидроортофосфат NaH_2PO_4 ; натрия гидроортофосфат Na_2HPO_4 и натрия ортофосфат Na_3PO_4 . В качестве ионов модификаторов выбраны трехвалентные ионы железа, алюминия и лантана.

Методика коррозионных испытаний была общепринятой [6-8]. Использовали прямоугольные стальные пластины размером $30 \times 20 \times 3$ мм. Продолжительность опытов – 24-480 ч. Скорость коррозии оценивали по потерям массы образцов через 24, 48, 72, 96, 120, 240 ч.

Количественные показатели коррозионных процессов рассчитывались по формулам, оценка неопределенности измерений проводилась по алгоритму, с использованием коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 [9, 10].

В ходе выполнения работы проводились потенциометрические определения pH коррозионных сред с применением комбинированного стеклянного электрода и иономера, кондуктометрическим методом и фотоколориметрическое определение содержания железа (III) с роданидом калия [11, 12], а также ИКС и РЭМ анализы коррозионных отложений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований по ингибирующей способности фосфатных соединений построено 27 многокомпонентных систем.

В модельных системах о прохождении реакций свидетельствует изменение концентрации ионов модификаторов, ионов железа (III) и фосфат ионов. Данная зависимость приведена на рисунке 1 для системы с ионом алюминия, где эффективность ингибирующего действия наиболее высокая.

Как видно из рисунка 1, на начальном этапе происходит постепенный переход железа из пластинки в раствор в виде ионов. В водной среде содержание железа постепенно уменьшается, но наряду с этим наблюдается уменьшение концентрации иона модификатора и фосфат ионов. Уменьшение содержания железа в растворе свидетельствует о замедлении процесса

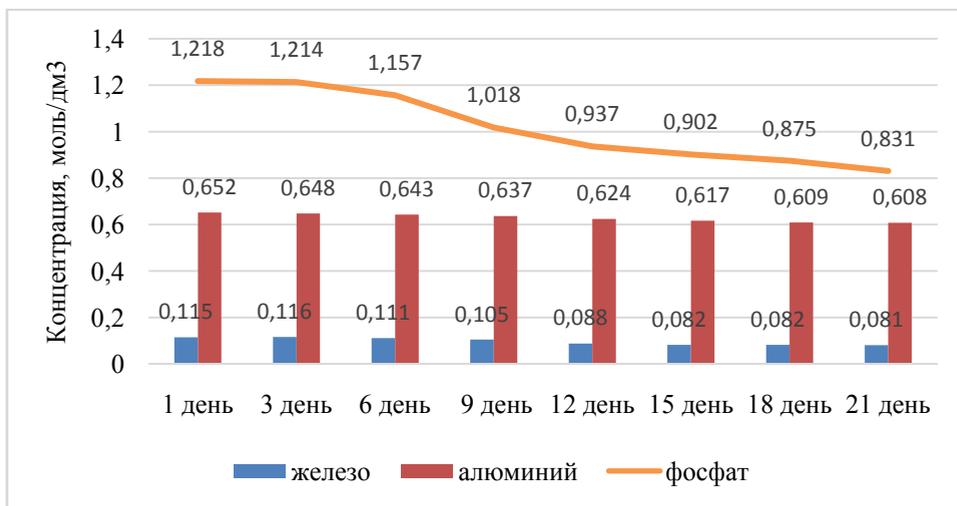


Рисунок 1 – Зависимость изменения концентрации иона модификатора алюминия, железа, фосфата от времени для гидрофосфата натрия

коррозии. Это, по-видимому, связано с тем, что компоненты системы вступают во взаимодействие и образуют определенное устойчивое соединение, которое выполняет защитную роль [13, 14].

Наряду с этим также рассматривались количественные характеристики коррозионного процесса в многокомпонентных фосфатных системах, которые представлены на рисунке 2.

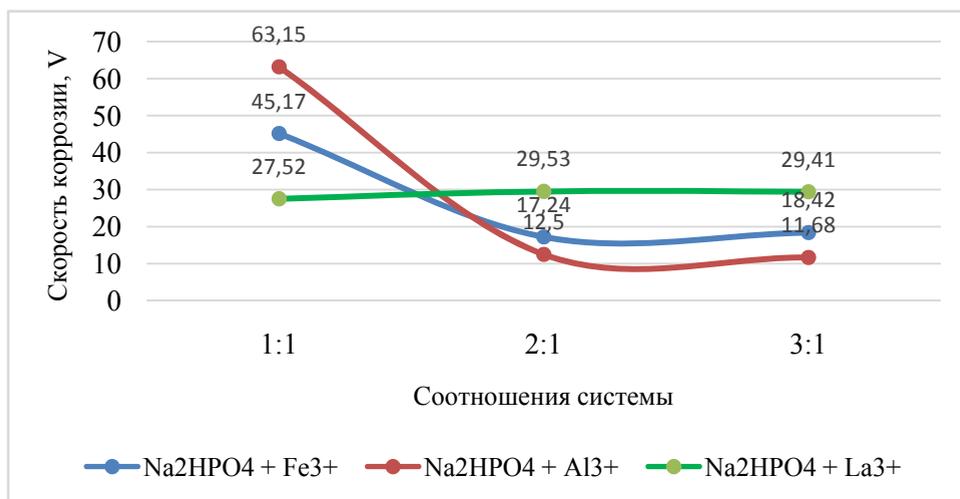


Рисунок 2 – Зависимость скорости коррозии от природы иона-модификатора при различном соотношении для гидрофосфата натрия

Как видно из приведенной зависимости, в системе в присутствии иона модификатора алюминия наименьшее значение скорости коррозии характерно для композиции гидрофосфата натрия при соотношении 3:1. В этой системе степень защиты равна 79,14%. В данной системе ингибирующее действие возможно с образованием сложного гидрооксофосфатного соединения алюминия [15, 16], которое образует защитную пленку. Для системы с ионом алюминия наблюдается следующая зависимость: чем выше содержание фосфата, тем меньше значение скорости коррозии и, соответственно, меньше степень защиты от коррозии.

Для железа самое высокое значение скорости коррозии наблюдается при соотношении 1:1. В остальных же соотношениях значение скорости коррозии почти одинаково. В системах же с ионом лантана изменение скорости коррозионного процесса для всех концентраций вариабельно.

Наряду с количественными экспериментальными данными проведены расчёты основных термодинамических параметров, которые представлены в таблице.

Основные термодинамические показатели многокомпонентных ортофосфатных систем

| № | Ингибитор + Al ³⁺ в соотношении 3:1 | - ΔG ⁰ ₂₉₈₋₁₅ , кДж/моль | ΔH, 10 ⁻⁵ кДж/моль | ΔS, 10 ⁻³ кДж/моль | lgK |
|---|---|---|----------------------------------|----------------------------------|-------|
| 1 | Na ₃ PO ₄ | 21,09*10 ⁴ | 10,99 | 707,72 | 37,04 |
| 2 | Na ₂ HPO ₄ | 21,89*10 ⁴ | 3,49 | 734,53 | 38,45 |
| 3 | NaH ₂ PO ₄ | 21,64*10 ⁴ | -10,15 | 726,08 | 38,01 |

В таблице представлены термодинамические характеристики ортофосфатных систем с ионом модификатором алюминием в соотношении 3:1. Исходя из данных таблицы, наибольшее значение энергии Гиббса для ортофосфатных систем характерно для системы гидрофосфата натрия. Чем выше значение энергии Гиббса, тем выше ингибирующее действие системы.

Ингибирующая способность фосфатов также сильно зависит от pH коррозионной среды: чем выше pH, тем выше антикоррозионная активность по отношению к железу и его сплавам [17].

Также необходимо отметить, что выявлено влияние природы ингибитора, модификатора, коррозионной среды и соотношение ингибитора в протекающем процессе, проведена полноценная количественная оценка параметров коррозионных процессов, происходящих в системах (кинетические, химические, физико-химические, термодинамические, антикоррозионная эффективность).

Для изучения состава коррозионных отложений проводился анализ на ИК-спектрометре и растровом электронном микроскопе. В данном случае на рисунке 3 представлена спектрограмма коррозионного отложения системы гидрофосфата натрия с алюминием в соотношении 3:1. Известно [18], что для гидрофосфата натрия характерны полосы 1235–1215 см⁻¹, которые

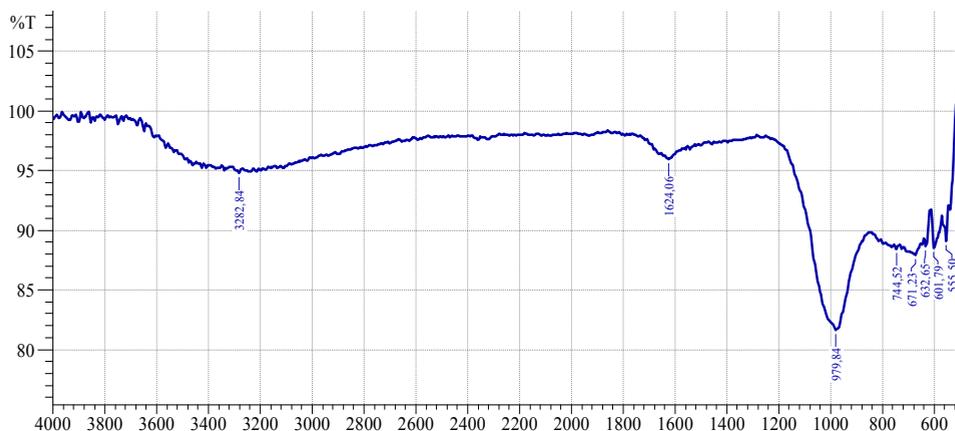


Рисунок 3 – Спектрограмма коррозионного отложения композиции $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Al}^{3+}$ в соотношении 3:1

соответствуют асимметричным $\nu(\text{P}=\text{O})$, а полоса 1130 cm^{-1} – симметричным $\nu(\text{P}=\text{O})$ колебаниям. Полосы $955\text{--}940 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют асимметричным $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{P})$, а полоса 1130 cm^{-1} – симметричным $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ колебаниям. В ИК-спектре коррозионного отложения пики не сходны с данными из литературных источников, что говорит о том, что в результате образовалось другое соединение, которое образует защитную пленку.

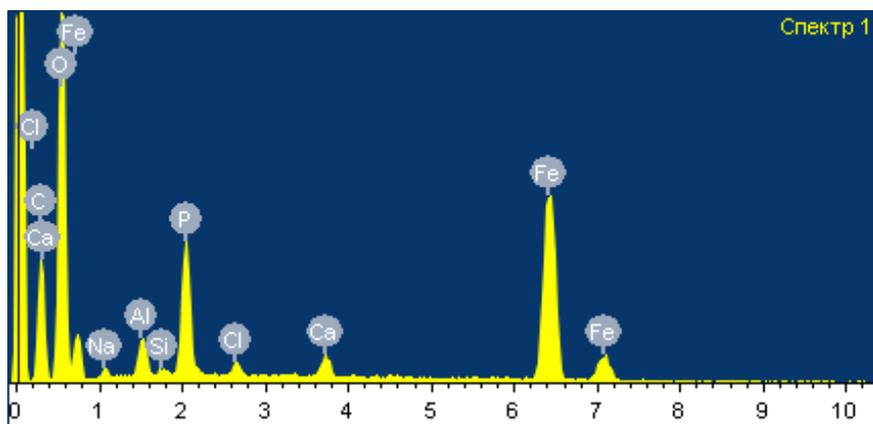


Рисунок 4 – Спектральная шкала элементов для коррозионного отложения композиции $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Al}^{3+}$ в соотношении 3:1

Также проводился анализ коррозионных отложений на растровом электронном микроскопе (рисунок 4). Было выявлено, что в коррозионных отложениях данной системы содержатся кислород – 36,17%, железо – 26,79%, фосфор – 4,72%. В небольшом количестве содержатся натрий – 0,78%, алюминий – 1,39%.

Заключение. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Определено влияние природы ортофосфата на изменение рН среды. Во всех системах рН среды смещена в слабощелочную сторону. При увеличении концентрации фосфата в большинстве случаев процесс коррозии замедляется.

Природа ионов модификаторов также связана со значением рН среды. Среди всех ортофосфатных соединений наивысшие степени защиты показали соединения с ионом модификатором алюминия, в которых в связи со смещением рН в щелочную среду возможно образование гидрооксофосфатных соединений, у которых устойчивость подтверждается термодинамическими показателями и кинетическими параметрами. По литературным данным для алюминия при значении рН 7,0 наиболее устойчивыми являются гидрооксо соединения, т.е. литературные данные согласуются с нашими экспериментальными данными [19,20].

2. Определены количественные показатели эффективности ортофосфатных ингибиторов в слабощелочных средах (степень защиты системы $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Al}^{3+} = 79,14\%$). Также для этих систем оценивалась коррозионная стойкость по шкале коррозионной стойкости металлов и сплавов на основании значения глубинного показателя коррозии – 4 балла (по ГОСТ 5272-90).

3. Для подтверждения экспериментальных данных проведены термодинамические расчеты устойчивости ингибиторов. Наибольшее значение энергии Гиббса среди всех ортофосфатных систем характерно для системы гидрофосфата натрия с ионом модификатором алюминием в соотношении 3:1 ($\Delta G_{298,15}^0 = -21,09 \cdot 10^4$).

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что из 27 композиций наиболее практически значимым защитным эффектом обладают системы Na_2HPO_4 концентрации 0,025 и 0,05 моль/дм³ с Al^{3+} .

В настоящее время казахстанские ингибиторы коррозии по технологическим и экономическим параметрам уступают международным стандартам. Главной задачей ближайших лет является создание в Казахстане собственных эффективных реагентов и расширение промышленного производства, и их внедрение в народное хозяйство. Производство собственных ингибиторов коррозии снизит зависимость от ввоза импортных дорогостоящих поставок, которым обязательно необходим в местах потребления дополнительный аналитический контроль на качество.

Правильное и эффективное использование природных ресурсов страны будет способствовать устойчивому росту экономики и улучшению жизни народа.

Установленные в ходе работы закономерности, расширяют и дополняют имеющиеся представления о защитном действии композиций на основе неорганических фосфатных соединений. Полученные результаты значительно способствуют созданию эффективных, экологически безопас-

ных и экономически целесообразных ингибиторов коррозии стали на основе Казахстанского сырья. Полученные данные вносят определенный вклад в научное направление эффективной ингибиторной защиты металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] McCafferty E., Introduction to Corrosion Science. – Springer, NewYork, NY, 2010.
- [2] Vosta J., Eliasek J. Study on Corrosion Inhibition from Aspect of Quantum Chemistry // Corros. Sci. 11, 223(1971).
- [3] Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
- [4] Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ.; под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
- [5] Брегман Д.И. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1966. – 312 с.
- [6] Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 116 с.
- [7] Владимирская Т.Н., Челелевецкий М.Л. Исследования комплексообразования в системах $Fe^{3+} - P_3O^{5-}_{10} - H_2O$ и $Fe^{3+} - P_2O^{4-}_7 - H_2O$ // В кн.: Химия и технология конденсированных фосфатов. – 1989. – С. 158-162.
- [8] Niyazbekova A.B., Akatyev N.V., Sulekeshova G.K., Shakirov T.A. Chromatographic study of systems cyclotri-, cyclotetra- and cyclohexaphosphate with two and trivalent cations of p- and d-elements // Technology «MATERIALS OF THE VI INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE», Munich, Germany, 2013
- [9] Куанышева Г.С., Макашева Г.Р., Камалова Г., Ниязбекова А.Б. Комплексообразование солей некоторых d-элементов с дифосфат-анионом // Вестник КазГУ. Серия «Химия». – Караганда, 1999. – № 1(13). – С. 71-73.
- [10] Corbridje D.E.C. The structural of chemistry of phosphates // Bull. soc. fr. miner. et. cristallog. – 1971. – Vol. 94, N 1. – P. 271-299.
- [11] Жданов У.Ф. Химия и технология полиформования. – М.: Химия, 1979. – 240 с.
- [12] Лазеров А.В., Кубасова Л.В., Чудинова Н.Н. Поступления и исследования и фосфаты щелочных металлов. – 1982. – Вып. 18, № 9. – С. 127–131.
- [13] André Durif. The development of cyclophosphate crystal chemistry // Solid State Sciences. – 2005. – Vol. 7, Iss. 6. – P. 760-766.
- [14] Pearson R. Hard and soft acids and grounds // Successes of chemistry. – 1974. – Vol. 15, N 7. – P. 1259-1271.
- [15] Тананаев И.Б., Лавров А.Б., Чудинова Н.Н. Исследование фосфатов. – 1988. – Вып. 33, № 5. – С. 2041-2048.
- [16] Narayana N., María Rao, Gómez-García R., Kornberg A. Inorganic Polyphosphate: Essential for Growth and Survival // Annual Review of Biochemistry. – 2009. – Vol. 78. – P. 605-647.
- [17] Карапетов М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981. – 428 с.
- [18] Genichiro Kura. Hydrolysis reaction of inorganic cyclophosphates at various acid strengths // Polyhedron. – 1987. – Vol. 6, Iss. 3. – P. 531-533.
- [19] Куанышева Г.С., Даулеткалиева С.С. Экспериментальное и квантовохимическое изучение комплексов железа (III) с дифосфатом в растворе // Матер. XXV междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. – 2011. – С. 337-338.
- [20] Niazbekova A., Akatyev N., Mukasheva M., Rakhova A. Quantum- chemical calculations of electronic structure of polyphosphate complexes of manganese, cobalt, copper and zinc // Materials of the international research and practice conference «European Science and Technology». – Wiesbaden: Germany, 2012. – P. 82-85.

REFERENCES

- [1] McCafferty E. Introduction to Corrosion Science . Springer, NewYork, NY, 2010.
- [2] Vosta J., Eliasek J. Study on Corrosion Inhibition from Aspect of Quantum Chemistry // Corros. Sci. 11, 223(1971).

- [3] Zhuk N.P. Kurs teorii korrozii i zashchity metallov. M.: Metallurgiya, 1976. 472 p.
- [4] Ulig G.G., Revi R.U. Korroziya i bor'ba s nej. Vvedenie v korroziionnyu nauku i tekhniku / Per. s angl.; pod red. A. M. Sukhotina. L.: Khimiya, 1989. 456 p.
- [5] Bregman D.I. Ingibitory korrozii. M.: Khimiya, 1966. 312 p.
- [6] Reshetnikov S.M. Ingibitory kislotoj korrozii metallov. L.: Khimiya, 1986. 116 p.
- [7] Vladimirskaia T.N., Chepeleviczkiy M.L. Issledovaniya kompleksobrazovaniya v sistemakh $Fe^{3+} - P_3O_{10}^{3-} - H_2O$ i $Fe^{3+} - P_2O_7^{4-} - H_2O$ // V kn.: Khimiya i tekhnologiya kondensirovannykh fosfatov. 1989. P. 158-162.
- [8] Niyazbekova A.B., Akatyev N.V., Sulekeshova G.K., Shakirov T.A. Chromatographic study of systems cyclotri-, cyclotetra- and cyclohexaphosphate with two and trivalent cations of p- and d-elements // Technology «MATERIALS OF THE VI INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE», Munich, Germany, 2013.
- [9] Kuany'sheva G.S., Makasheva G.R., Kamalova G., Niyazbekova A.B. Kompleksoobrazovanie solej nekotorykh d-elementov s difosfat-anionom // Vestnik KazGU. Seriya «Khimiya». Karaganda, 1999. N 1(13). P. 71-73.
- [10] Corbridje D.E.C. The structural of chemistry of phosphates // Bull. soc. fr. miner. et. cristallog. 1971. Vol. 94, N 1. P. 271-299.
- [11] Zhdanov U.F. Khimiya i tekhnologiya poliformovaniya. M.: Khimiya, 1979. 240 p.
- [12] Lazerov A.V., Kubasova L.V., Chudinova N.N. Postupleniya i issledovaniya i fosfaty shhelochnykh metallov. 1982. Vy'p. 18, N 9. P. 127-131.
- [13] André Durif. The development of cyclophosphate crystal chemistry // Solid State Sciences. 2005. Vol. 7, Iss. 6. P. 760-766.
- [14] Pearson R. Hard and soft acids and grounds // Successes of chemistry. 1974. Vol. 15, N 7. P. 1259-1271.
- [15] Tananaev I.B., Lavrov A.B., Chudinova N.N. Issledovanie fosfatov. 1988. Vy'p. 33, N 5. P. 2041-2048.
- [16] Narayana N., Maria Rao, Gómez-García R., Kornberg A. Inorganic Polyphosphate: Essential for Growth and Survival // Annual Review of Biochemistry. 2009. Vol. 78. P. 605-647.
- [17] Karapetov M.Kh., Drakin S.I. Obshchaya i neorganicheskaya khimiya. M.: Khimiya, 1981. 428 p.
- [18] Genichiro Kura. Hydrolysis reaction of inorganic cyclophosphates at various acid strengths // Polyhedron. 1987. Vol. 6, Iss. 3. P. 531-533.
- [19] Kuany'sheva G.S., Dauletkalieva S.S. Eksperimental'noe i kvantovokhimicheskoe izuchenie kompleksov zheleza (III) s difosfatom v rastvore // Mater. XXV mezhdunar. Chugaevskoj konf. Po koordinaczionnoj khimii. 2011. P. 337-338.
- [20] Niazbekova A., Akatyev N., Mukasheva M., Rakhova A. Quantum-chemical calculations of electronic structure of polyphosphate complexes of manganese, cobalt, copper and zinc // Materials of the international research and practice conference «European Science and Technology». Wiesbaden: Germany, 2012. P. 82-85.

Резюме

А. Б. Ниязбекова, Т. А. Шакиров

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ОРТОФОСФАТТЫ КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ ИНГИБИРЛЕУ ҚАБІЛЕТІН ЗЕРТТЕУ

Мақалада қоршаған ортаға, табиғатына және ортофосфаттың концентрациясына, модификатор ионының табиғатына байланысты ст-3 болатына қатысты бейорганикалық ортофосфатты композициялардың коррозияға қарсы қасиеттері қарастырылған. Зерттеулер мемлекеттік стандарт әдістемелер бойынша жүргізілді. Зерттеу әдістері: гравиметрия, потенциометрия, фотоколориметрия, ИҚС және РЭМ.

Эксперименталды деректер негізінде коррозиялық процестің сандық көрсеткіштері анықталды: коррозиялық процестің жылдамдығы, қорғаныс дәрежесі, тереңдік көрсеткіш, тежеу коэффициенті және болатқа қатысты коррозиялық төзімділіктің балдық шкаласы бойынша түзілетін пленканың тұрақтылығын бағалауы жүргізілді. Эксперименталды деректерді талдау жоғарыда аталған факторлардың зерттелетін жүйелерде коррозиялық процестердің өтуіне әсерін анықтауға мүмкіндік береді. Эксперименталды деректер коррозиялық процесс параметрлерінің термодинамикалық есептерімен толықтырылған, олардың нәтижелері зерттелетін процестің кинетикалық деректерімен жақсы түзетіледі. Зерттеу жұмысы барысында металл бетінде гидрооксофосфатты қосылыстардың пайда болуын куәландыратын коррозиялық шөгінділерге талдау жүргізілді. Осы жүйелерде түзілетін қосылыстардың коррозиялық төзімділігі коррозияның тереңдік көрсеткішінің есептелген мәндері негізінде 4 баллға (МЕМСТ 5272-90 бойынша) сәйкес келеді. Жұмыс барысында белгіленген заңдылықтар қорғаудың ең жоғары дәрежесімен тиімді ортофосфатты ингибиторларды құруға ықпал етеді.

Түйін сөздер: коррозия, ингибитор, ортофосфаттар, қорғау дәрежесі, тереңдік көрсеткіші.

Summary

A. B. Niyazbekova, T. A. Shakirov

THE STUDY OF THE INHIBITORY ABILITY OF INORGANIC ORTHOPHOSPHATE COMPOSITIONS

The article deals with the anti-corrosion properties of inorganic orthophosphate compositions in relation to St-3 steel depending on the pH of the medium, the nature and concentration of orthophosphate, the nature of the ion modifier. The studies were conducted according to GOST methods. Methods: gravimetry, potentiometry, photocolometry, X and SEM. On the basis of experimental data, quantitative indicators of corrosion process were determined: the rate of corrosion process, the degree of protection, the depth index, the coefficient of inhibition and the assessment of the stability of the formed film on the ball scale of corrosion resistance against steel. The analysis of experimental data allows to establish the influence of the above factors on the corrosion processes in the systems under study. The experimental data are supplemented by thermodynamic calculations of the corrosion process parameters, the results of which correlate well with the kinetic data of the process under study. During the research also the analysis of the corrosion deposits, showing the formation of gidroksiapatit compounds on the metal surface. Corrosion resistance of the formed compounds in these systems on the basis of the calculated values of the deep corrosion index corresponds to 4 points (according to GOST 5272-90). The regularities established during the work contribute to the creation of effective orthophosphate inhibitors with the highest degrees of protection.

Key words: corrosion, inhibitor, orthophosphate, degree of protection, depth indicator.

С. М. ЮГАЙ, С. Ш. ШАХОБУТДИНОВ, А. А. АТАХАНОВ, С. Ш. РАШИДОВА

Институт химии и физики полимеров АН РУз, Ташкент, Узбекистан

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ХИТОЗАНА *Bombyx mori* И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

Аннотация. В настоящее время во всем мире отмечается возрастание интереса специалистов к препаратам на основе хитозана и его производным (карбоксиметилхитозан, аскорбат хитозана и сульфохитозан), которые находят широкое применение в медицине и в сельском хозяйстве. В связи с этим важное значение имеет выявление физико-химических характеристик полученного хитозана и его производных различными физическими методами, в частности, инфракрасной спектроскопией, определение и установление их структур, с целью идентификацию этих материалов экспериментаторам. В работе проведены ИК-спектроскопические исследования структуры хитозана, нанохитозана, аскорбат и наноаскорбатхитозана, карбоксиметилхитозана и сульфат хитозана. Установлены и выявлены особенности структуры хитозана и его производных в зависимости от условий их синтеза. В ИК-спектрах исследованных образцов четко показано появление пиков, соответствующих введенным функциональным группам путем модификации хитозана и детально описано их влияние на изменение структуры хитозана. Полученные результаты были систематизированы и составлены карты ИК-спектров для хитозана и его производных, с указанием области спектра функциональных групп и образующихся различных типов связей, что позволяет экспериментаторам идентифицировать и проводить сравнительный анализ с производными хитозана.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, хитозан, нанохитозан, аскорбат хитозана, сульфат хитозана, карбоксиметилхитозан, полосы поглощения.

Метод ИК-спектроскопии играет важнейшую роль в идентификации химических и органических веществ, благодаря тому, что каждое химическое соединение имеет свой индивидуальный ИК-спектр.

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в ИК-области, т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м [1].

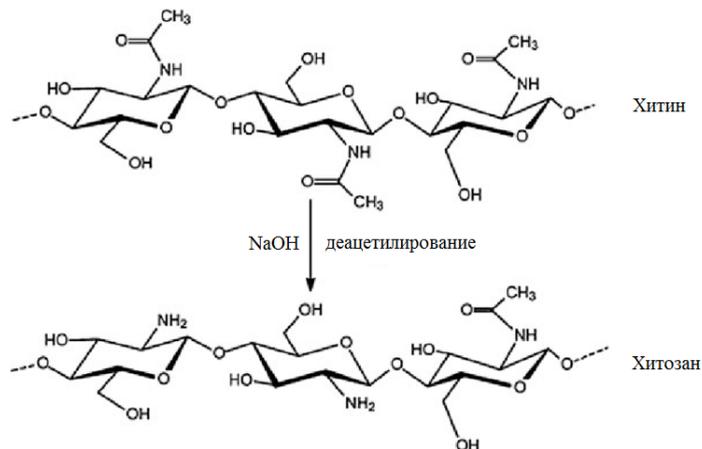
Основные характеристики спектра ИК-поглощения: число полос поглощения в спектре, их положение, определяемое частотой (или длиной волны), ширина и форма полос, величина поглощения – определяются природой (структурой и химическим составом) поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления и др. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрического строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому ИК-спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и

изучении строения соединений. Инфракрасная спектроскопия дает очень важную информацию о частотах колебаний ядер, зависящих от строения молекул и от прочности валентных связей. Частоты колебаний и определенной пары химически связанных атомов (валентных колебаний), обычно лежат в определенных пределах. Так, например, частоты колебаний С–Н имеют различные диапазоны, зависящие от остальных связей атомов углерода, что часто позволяет определять наличие соответствующих групп в органическом соединении [2].

Инфракрасная спектроскопия широко используется для исследования структуры полимеров. ИК-спектры поглощения содержат информацию о строении макромолекул полимера, наличие функциональных групп и их природе, составе сополимеров, последовательности присоединения мономерных звеньев и т.д. Исследование ИК-спектров поглощения позволяет установить характер взаимодействия донорных и акцепторных молекул (химическое взаимодействие с образованием новых химических связей или образование комплекса) и анализа возможных взаимодействий между их функциональными группами. В связи с этим важное значение имеет проведение ИК-спектроскопических исследований полученных образцов хитозана *Bombyx mori* и его производных с целью идентификации этих образцов и подтверждения образования производных и комплексов на основе хитозана.

В Институте химии и физики полимеров АН РУз (ИХФП АН РУз) проводятся систематические исследования хитозана, выделяемого из куколок тутового шелкопряда и производных на его основе. Практически неисчерпаемые, запасы, возобновляемость в природе и уникальные свойства хитина и его производных (в частности, хитозана) обуславливает их универсальную роль в различных областях человеческой деятельности и служат отправной точкой для поиска новых областей их использования.

Хитозан, представляет собой аминополисахарид, состоящий из мономерного звена 2-амино-2 дезокси- D-глюкана, который получают путем деацетилирования хитина [3]:



В отличие от практически нерастворимого хитина, хитозан, растворяется в кислых растворах, в частности, в водных растворах соляной и уксусной кислот. Благодаря уникальным свойствам хитозана и его производным имеются широкие перспективы для их применения в быту, медицине, ветеринарии, косметологии, фармацевтической, и других различных отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве [4-8].

Целью работы явилось исследование хитозана из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori* и его производных методом ИК спектроскопии, выявление структурных особенностей, сравнение и систематизация их спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являются хитозан из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori* и его производные (аскорбат хитозана, сульфатхитозан и карбоксиметилхитозан), синтезированные в лаборатории «Синтез перспективных полимеров» в ИХФП АН РУз.

ИК-спектры поглощения исследуемых материалов регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75 в области 4000-400 см^{-1} . Образцы готовили методом прессования с калий бромом (KBr). Применение бромистого калия позволяет получить образец в виде прозрачной таблетки. Чистый, сухой KBr (150-200мг) тщательно размалывали с твердым образцом (1,5 мг) в агатовой ступке с пестиком. Затем образцы помещали в пресс-форму, подключали к вакуумному насосу, вакуумировали в течение 2 мин, прессовали в течение 2 мин под давлением 7000 кгс/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хитозан представляет собой сополимер, в котором чередуются блоки хитина с ацетамидными группами ($-\text{NHCOCH}_3$) и блоки хитозана с аминогруппами (NH_2).

После дезацетилирования хитина в гетерогенных условиях на ИК-спектре наблюдается (рисунок 1) уменьшение интенсивности полосы поглощения Амид-I (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$) и превращение в Амид-II (валентные колебания CN) с более низкой частотой. Превращение в NH_2 -группы было выявлено появлением новой полосы при 1590 см^{-1} . Не происходит разрешения дуплета NH -связи при 3300 и 3100 см^{-1} . Интенсивность пика Амид-II более высока у хитозана, имеющего более высокую степень СДА (96-98%).

На ИК-спектре хитозана наблюдается (рисунок 1) полоса поглощения OH и NH , включенная в водородную связь в виде интенсивной широкой полосы в области 3600-3100 см^{-1} . Причем надо отметить, что происходит некоторое смещение этой полосы в сторону больших волновых чисел, что является безусловным признаком ослабления H -связей и это связано с аморфизацией образца. Валентные колебания $-\text{CH}$ и $-\text{CH}_2$ групп наблю-

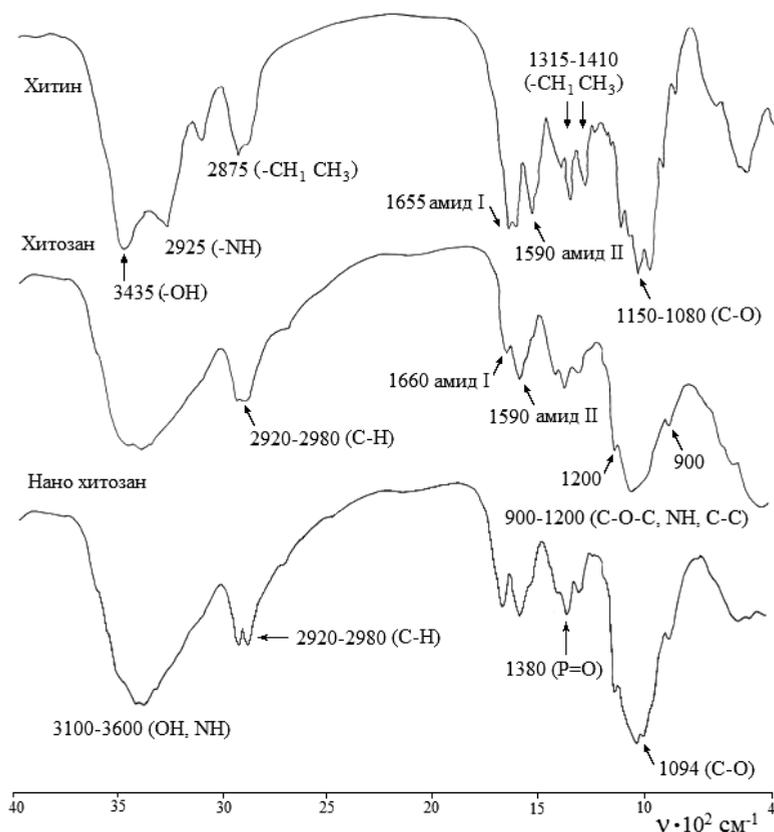


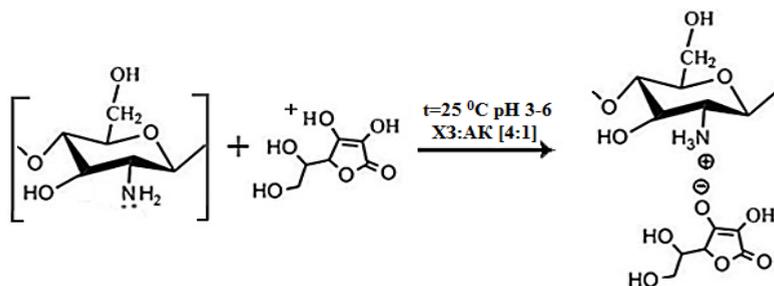
Рисунок 1 – ИК-спектры хитина, хитозана и нанохитозана

даются в области полос поглощения 2920- 2980 см^{-1} . Наблюдается полоса поглощения в области 1660 и 1590 см^{-1} , что соответствуют Амиду-I и Амиду-II. Пик при 1660 см^{-1} наблюдается в виде небольшого плеча, что может свидетельствовать о неполной степени деацетилирования (СДА-72%), т.е. сохраняются ацетамидные группы хитина (NHCOCH_3). Полосы поглощения в интервалах 900-1200 см^{-1} области различных деформационных колебаний C-O-C, NH, C-C групп.

В ИК-спектре нанохитозана (НХЗ) (рисунок 1), полученного методом ионотропного гелеобразования, т.е. осаждением триполифосфатом (ТРП), помимо полос присущих хитозану, наблюдается смещение характеристических полос поглощения в интервале 1620-1530 см^{-1} , в сторону меньших волновых чисел по сравнению с хитозаном, что свидетельствует об образовании частично сшитого комплекса хитозана с ТРП, вероятно с первичной или вторичной аминогруппой. Хитозан является поликатионитом, поэтому его легко можно модифицировать с помощью ионных сшивающих реагентов (анионов или полианионов) за счет электростатических взаимодействий.

Объединение и изменение интенсивности полосы поглощения в области 1380 см^{-1} , связано с колебанием $\text{P}=\text{O}$ группы., присущей ТРР и свидетельствует об образовании комплекса ХЗ с ТРР. Одним из условий образования ионной связи в результате взаимодействия ХЗ с ионным сшивающим реагентом является наличие в макромолекуле полимера положительно заряженных аминогрупп и как минимум двух отрицательно заряженных групп в молекуле сшивающего реагента.

Комплексы хитозана с аскорбиновой кислотой играют многофункциональную роль в развитии сельскохозяйственных культур, обладают биологической активностью против бактерий [9, 10].



На рисунке 2 приведены ИК-спектры аскорбат хитозана (АХЗ) полученный взаимодействием аскорбиновой кислоты с хитозаном [11] и нано АХЗ, полученного методом ионотропного гелеобразования с ТРР [12].

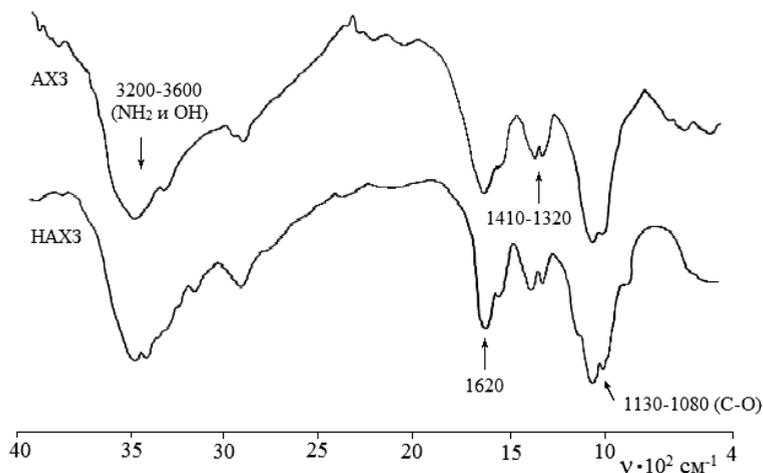


Рисунок 2 – ИК-спектры АХЗ и НАХЗ

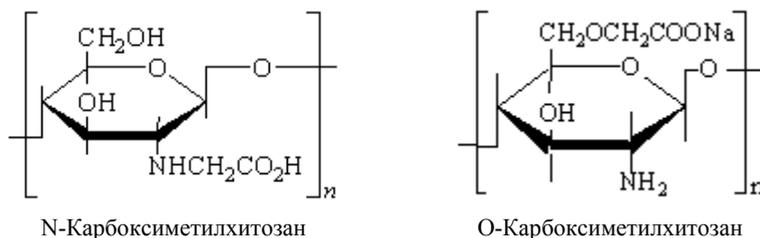
Для АХЗ (рисунок 2) наблюдаются типичные полосы поглощения в области $3200\text{-}3600\text{ см}^{-1}$, характерные для NH_2 и OH группам и межмолекулярной водородной связи. Полоса 2880 см^{-1} - валентные асимметричные

колебания углеродного скелета. Симметричные и асимметричные деформационные колебания связи С-О в кольце наблюдаются при 1130 и 1030 см^{-1} . Пик при 1140 см^{-1} может быть отнесен к валентным колебаниям С-О-С связи. Происходит расширение пиков в области АХЗ с (1500 см^{-1} до 1720 см^{-1}) по сравнению с исходным хитозаном (1500 см^{-1} до 1650 см^{-1}) и наблюдается объединение протонированной аминогруппы за счет донорно-акцепторной связи, что свидетельствует об образовании комплекса с аскорбиновой кислотой.

ИК-спектроскопические исследования (рисунок 2) наноаскорбат хитозана (НАХЗ) показали, что наблюдаются те же полосы поглощения, как на ИК-спектре АХЗ.

Одним из важнейших свойств полимеров, определяющих во многих случаях возможность их переработки и применения, является их растворимость. Для практического использования более ценным является карбоксиметилхитозан (КМХЗ), обладающий хорошей растворимостью

Проведены ИК-спектроскопические исследования N- и O-замещенных образцов карбоксиметилхитозана, синтезированных авторами [13].



Как видно (рисунок 3), оба спектра проявляют полосы поглощения между 3600-3100 см^{-1} , характерные для ОН и NH и межмолекулярной Н-связи. Возникновение более широкой полосы при 3420 см^{-1} – характери-

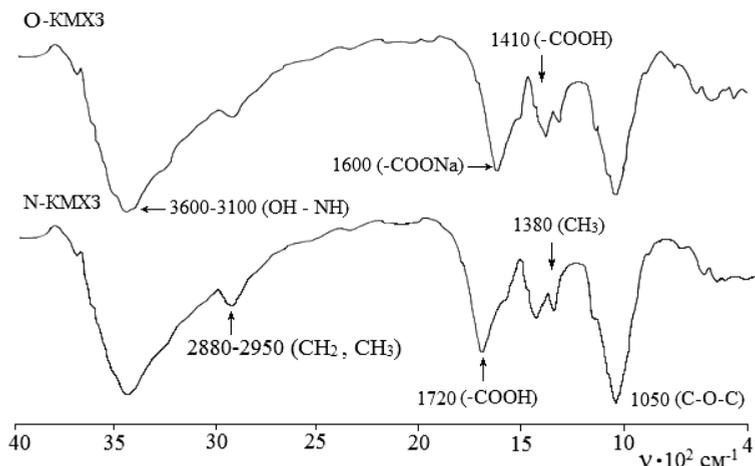


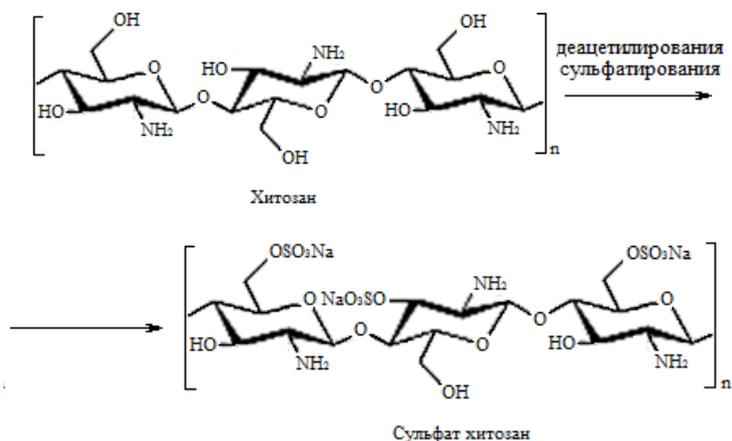
Рисунок 3 – ИК-спектры N-KMX3 и O-KMX3

зует более гидрофильный характер КМХЗ по сравнению с исходным хитозаном. Валентные колебания CH , CH_2 и CH_3 наблюдаются в области $2880\text{--}2950\text{ см}^{-1}$.

На ИК-спектрах натриевой соли О-КМХЗ наблюдается характерный пик для $\text{C}=\text{O}$ групп в $(-\text{COONa})$ при 1600 см^{-1} . На ИК-спектрах N-КМХЗ в кислой форме появляется новый пик при 1720 см^{-1} , который соответствует карбоксильной группе $-\text{COOH}$, что безусловно доказывает Н-форму N-КМХЗ хитозана.

Введение карбоксиметильных групп подтверждается проявлением полосы при 1620 см^{-1} (плечо) и умеренной полосы при 1420 см^{-1} . Эти полосы относятся к симметричной и ассиметричной деформации COO^- . Полоса при 1620 см^{-1} объясняется угловой деформацией N-H связи аминогрупп, которая перекрывается валентным колебанием (COO^-), что подтверждает наличие карбоксиметильных групп в N-КМХЗ. Наблюдается полоса 1380 см^{-1} - симметричная угловая деформация CH_3 . Кроме того, образование N-КМХЗ также подтверждается усилением полосы при 1050 и 1320 см^{-1} , соответственно валентным колебаниям (C-O-C) и симметричным валентным колебаниям (C-OH).

Одно из производных хитозана, в частности, сульфат хитозана широко используются в медицине, в качестве антибактериальных средств в лекарственных препаратах. Сульфат хитозана получают путем сульфатирования хитозана с использованием хлорсульфоновой кислоты [14].



Из сравнительных данных, приведенных на (рисунок 4), видно что на ИК-спектре образца СХЗ имеются характерные полосы поглощения, обусловленные наличием сульфоновой ($\text{R-SO}_3\text{H}$)-группы при 1090 см^{-1} и полоса поглощения с основным максимумом в области 1240 см^{-1} , которая связана с ассиметричными валентными колебаниями сульфатных групп $\text{C}=\text{O}$. В области валентных колебаний C-O-S связи появляется четкий максимум при 800 см^{-1} , характеризующий колебания сульфатных групп.

На спектре СХЗ также наблюдаются снижение интенсивности и изменение частоты полос поглощения в области $3200-3500\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям гидроксильной (ОН-) и вторичным аминным (NH-) группам, а также при 2900 см^{-1} для алифатической метиленовой (СН-группы) хитозана.

Происходит смешение полосы поглощения амид-I при 1660 см^{-1} для ХЗ в более низковолновую область 1620 см^{-1} для СХЗ, что может указывать на сульфатирование хитозана по аминной группе у С-2 элементарного звена.

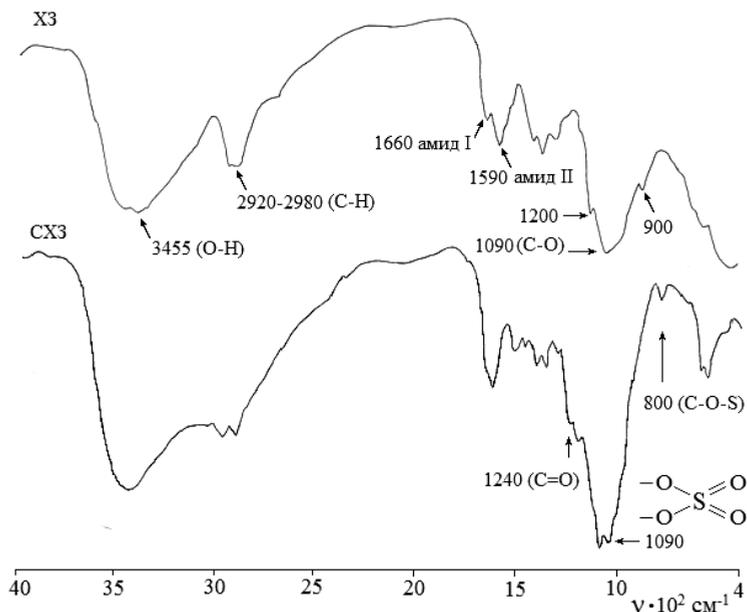


Рисунок 4 – ИК-спектры хитозана и сульфохитозана

Суммируя полученные результаты ИК-спектроскопических исследований в таблице приведены значения полос поглощения характерные для хитозана и его производных.

Выводы. Таким образом, проведены ИК-спектроскопические исследования хитозана из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori* и его производных (нанохитозан, аскорбат хитозана, карбоксиметилхитозан и сульфат хитозана).

Установлены и выявлены особенности их структур. В ИК-спектрах исследованных образцов четко показано появление пиков, соответствующих введенным функциональным группам (карбоксиметильных, сульфатных и др. групп) путем модификации хитозана и детально описано их влияние на изменение структуры хитозана. Полученные результаты были систематизированы и составлены карты ИК-спектров для хитозана и его производных, что позволяет экспериментаторам идентифицировать и проводить сравнительный анализ с производными хитозана.

Полосы в ИК-спектрах хитозана и его производных

| № | Образец | Волновое число, см ⁻¹ | Колебание |
|---|---------|---|---|
| | | Наблюдаемое в ИК-спектре | |
| 1 | Хитозан | 3100-3600 2920-2980 1660 1590 900-1200 | ν OH, NH ν CH ₂ Амид I (NHCO CH ₃) Амид II (NH ₂) δ C-O-C, NH, C-C |
| 2 | АХЗ | 3200-3600 2800 1130, 1030 1140 1620 | NH ₂ , OH и вод. связь Валентные ассиметричные колебания углеродного скелета. Деформационные колебания C-O в кольце Валентные ν C-O-C Факт образования комплекса ХЗ:АК |
| 3 | О-КМХЗ | 3100-3600 2880-2950 1600 | ν OH, NH и Н-связь ν CH, CH ₂ , CH ₃ C=O гр в (-COONa) |
| 4 | Н-КМХЗ | 3100-3600 2880-2950 1720 | ν OH, NH и Н-связь ν CH, CH ₂ , CH ₃ (-COOH) |
| 5 | СХЗ | 3200-3600 2900 1620 1090 800 | ν OH -CH -NH (R-SO ₃ H) C-O-S |

Авторы благодарят сотрудников лаборатории «Синтеза перспективных полимеров» Института химии и физики полимеров АН РУз за предоставленные образцы для исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке по фундаментальному гранту ФА-Ф7-Т-008 «Нанополимерные системы, роль кинетических аспектов и электронного строения в создании материалов со специальными свойствами» (рук. акад. Рашидова С.Ш.).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
- [2] Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. – М., 1961. – 101 с.
- [3] Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю. Хитин и хитозан *Bombux Mori*. Синтез, свойства и применение. – Изд. «Фан» АН РУз, 2009. – 246 с.
- [4] Koukaras E.N., Papadimitriou S.A., Bikiaris D.N., Froudakis G.E. Insight on the formation of chitosan nanoparticles through ionotropic gelation with tripolyphosphate // *Molecular Pharmaceutics*. – 2014. – N 9. – P. 2856-2862.
- [5] Jang M.K., Nah J.W. Characterization and Modification of Low Molecular Water Soluble Chitosan for Pharmaceutical Application // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2003. – 9. – Vol. 24. – P. 1303.

- [6] Malhotra M., Lane C., Duchesneau C.T., Saha S., Prakash S. A novel method for synthesizing PEGylated chitosan nanoparticles: strategy, preparation, and in-vitro analysis // *International Journal of Nanomedicine*. – 2013. – 6. – P. 485-494.
- [7] Peng X., Zhuang Q., Peng D., Dong Q., Tan L., Jiao F., Liu L., Liu J., Zhao C., Wang X. Sustained release of naproxen in a new kind delivery system of carbon nanotubes hydrogel // *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. – 2013. – 4. – P. 581-586.
- [8] Сливкин Д.А., Лапенко В.Л., Сафонова О.А., Суслина С.Н., Беленова А.С. Хитозан для фармации и медицины // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. – 2011. – № 2. – С. 214-232.
- [9] Hafsa J., Charfeddine B., Smach M.A., Limem K. Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial proprieties of chitosan ascorbate // *International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences*. – 2014. – 4(4). – P. 1072-1081.
- [10] Tian X.L., Tian D.F. Synthesis and evaluation of chitosan-vitamin C complex // *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2009. – 71 (4). – P. 371-376.
- [11] Pirniyazov K.K., Anvarova G.K., Rashidova S.Sh. Synthesis of Chitosan ascorbate from *Bombyx mori* // *Uzbek Chemical Journal*. – 2017. – Special issue. – P. 250-255.
- [12] Пирниязов К.К., Кулумбетов А.С., Рашидова С.Ш. Синтез и структурные характеристики наноаскорбат хитозана *Bombyx mori* // *Вестник молодых ученых*. – 2018. – № 2. – С. 69-99.
- [13] Кличева О.Б., Рашидова С.Ш. Реакции карбоксиметилирования хитозана *Bombyx Mori* // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. – 2016. – № 1. – С. 133-139.
- [14] Рахманова В.Н., Нудьга Л.А., Милушева Р.Ю., Волчек Б.З., Холмуминов А.А., Баклагина Ю.Г., Рашидова С.Ш. Определение степени сульфатирования хитозана *Bombyx Mori* методом кондуктометрического титрования // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – № 6. – С. 2048-2052.

REFERENCES

- [1] Dehant I., Dans R., Kimmer V., Shmoljke R. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov*. М.: Himiya, 1976. 472 p.
- [2] Kross A. *Vvedeniye v prakticheskuyu infrakrasnyuyu spektroskopiyyu*. М., 1961. 101 p.
- [3] Rashidova S.Sh., Milusheva R.Yu. *Hitin i hitozan Bombyx Mori. Sintez, svoystva i primeneniye*. Izd. «Fan» AN RUz, 2009. 246 p.
- [4] Koukaras E.N., Papadimitriou S.A., Bikiaris D.N., Froudakis G.E. Insight on the formation of chitosan nanoparticles through ionotropic gelation with tripolyphosphate // *Molecular Pharmaceutics*. 2014. N 9. P. 2856-2862.
- [5] Jang M.K., Nah J.W. Characterization and Modification of Low Molecular Water Soluble Chitosan for Pharmaceutical Application // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2003. 9. Vol. 24. P. 1303.
- [6] Malhotra M., Lane C., Duchesneau C.T., Saha S., Prakash S. A novel method for synthesizing PEGylated chitosan nanoparticles: strategy, preparation, and in-vitro analysis // *International Journal of Nanomedicine*. 2013. 6. P. 485-494.
- [7] Peng X., Zhuang Q., Peng D., Dong Q., Tan L., Jiao F., Liu L., Liu J., Zhao C., Wang X. Sustained release of naproxen in a new kind delivery system of carbon nanotubes hydrogel // *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. 2013. 4. P. 581-586.
- [8] Slivkin D.A., Lapenko V.L., Safonova O.A., Suslina S.N., Belenova A.S. *Hitosan dlya farmasii i medisini* // *Vestnik VGU, Seriya: Himiya. Biologiya. Farmasiya*. 2011. N 2. P. 214-232.
- [9] Hafsa J., Charfeddine B., Smach M.A., Limem K. Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial proprieties of chitosan ascorbate // *International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences*. 2014. 4(4). P. 1072-1081.
- [10] Tian X.L., Tian D.F. Synthesis and evaluation of chitosan-vitamin C complex // *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2009. 71(4). P. 371-376.

[11] Pirmiyazov K.K., Anvarova G.K., Rashidova S.Sh. Synthesis of Chitosan ascorbate from *Bombyx mori* // Uzbek Chemical Journal. 2017. Special issue. P. 250-255.

[12] Pirmiyazov K.K., Kulumbetov A.S., Rashidova S.Sh. Sintez I struktturniye harakteristiki nanoaskorbat hitozana *Bombyx mori* // Vestnik molodih uchenih. 2018. N 2. P. 69-99.

[13] Klicheva O.B., Rashidova S.Sh. Reaksii karboksimetilirovaniya hitozana *Bombyx Mori* // Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiya. 2016. N 1. P. 133-139.

[14] Rahmanova V.N., Nud'ga L.A., Milusheva R.Yu., Volchek B.Z. Holmuminov A.A., Baklagina Yu.G., Rashidova S.Sh. Opredeleniye stepeni sulfatirovaniya hitozana *Bombyx Mori* metodom konduktometricheskogo titrovaniya // Jurnal prikladnoy himii. 2009. N 6. P. 2048-2052.

C. M. Югай, С. Ш. Шахобутдинов, А. А. Атаханов, С. Ш. Рашидова

ВОМБУХ MORI ХИТОЗАНЫ ЖӘНЕ ОНЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫН ИҚ-СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Қазіргі уақытта медицинада және ауылшаруашылығында кеңінен қолданысқа ие хитозан мен оның туындыларына (карбоксиметилхитозан, хитозан аскорбаты және сульфохитозан) жалпы әлем бойынша мамандардың қызығушылығы артып келе жатқаны байқалады. Осыған байланысты материалдарды сәйкестендіру мақсатында алынған хитозанның және оның туындыларының физико-химиялық қасиеттерін әртүрлі физикалық әдістермен зерттеу, нақтырақ айтқанда инфрақызыл спектроскопиямен олардың құрылысын анықтау маңызды рөл атқарады. Жұмыста хитозанның, нанохитозанның, аскорбат және наноаскорбатхитозанның, карбоксиметилхитозанның, хитозан сульфатының құрылысына инфрақызыл спектроскопиялық зерттеулер жүргізілді. Оларды синтездеу шарттарына байланысты хитозанмен олардың туындыларының құрылыс ерекшеліктері анықталды. Зерттелген үлгілердің ИҚ-спектрларында енгізілген функционалды топтарға сәйкес пиктар анық көрсетілген және олардың хитозан құрылысына әсері нақты сипатталған. Алынған нәтижелерді жүйелендіріп, функционалды топтардың және әртүрлі байланыс түрлерінің спектрлер аумағы көрсетілген хитозанмен оның туындыларының ИҚ-спектрлерінің картасы жасалды. Бұл өз кезегінде зерттеушілерге хитозан туындыларымен салыстырмалы талдау жүргізуге және сәйкестендіруге мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: ИҚ-спектроскопия, хитозан, нанохитозан, хитозан аскорбаты, хитозан сульфаты, карбоксиметилхитозан, сіңіру жолақтары.

Summary

S. M. Yugay, S. Sh. Shahobutdinov, A. A. Atakhanov

IR-SPECTROSCOPIC RESEARCHES OF CHITOSAN *Bombyx mori* AND ITS DERIVATIVES

The present time, there is an increasing worldwide interest of specialists in chitosan-based preparations and its derivatives (carboxymethylchitosan, chitosan ascorbate and sulfochitosan), which are widely used in medicine and in agriculture. In this regard, it is important to identify the physicochemical characteristics of the obtained chitosan and its derivatives by various physical methods, in particular, infrared spectroscopy, the determination of their structures, in order to identify these materials to experimenters. IR-spec-

troscopic studies of the structure of chitosan, nanochitosan, ascorbate- and nanoascorbatechitosan, carboxymethylchitosan, and sulfochitosan were carried out. The features of the structure of chitosan and its derivatives were established and revealed, depending on the conditions of their synthesis. The IR- spectra of the samples studied clearly show the appearance of peaks corresponding to the functional groups introduced by modifying chitosan and describe in detail their effect on the change in the structure of chitosan. The results obtained were systematized and maps of IR spectra for chitosan and its derivatives were compiled, indicating the spectral region of the functional groups and the various types of bonds formed, which allows experimenters to identify and conduct a comparative analysis with chitosan derivatives.

Key words: IR spectroscopy, chitosan, nanochitosan, chitosan ascorbate, chitosan sulfate, carboxymethylchitosan, absorption bands.

А. П. СЕРЕБРЯНСКАЯ, О. К. ЮГАЙ, К. А. КАДИРБЕКОВ

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

**ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ:
СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В ПОЛУЧЕНИИ ЭТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА**

Аннотация. Синтезированы катализаторы на основе природного цеолита Шанханайского месторождения, модифицированные полиакриловой кислотой (0,5 и 1 %). Полученные катализаторы охарактеризованы ИК-спектроскопическим и рентгенофазовым методами анализа. В сопоставимых условиях исследована каталитическая активность катализаторов в процессе получения этил-трет-бутилового эфира при варьировании температуры процесса и нагрузки на катализатор.

Ключевые слова: полиакриловая кислота, природный цеолит, этиловый спирт, этил-трет-бутиловый эфир, катализатор, спектроскопия.

Основными присадками к автомобильному топливу выступают: метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ); монометиланилин (ММА).

Наибольшим спросом пользуется МТБЭ, производство которого ведется с 1979 года. Он обладает наибольшим октановым числом среди своих гомологов и аналогов (110 и 125 по ММ и ИМ, соответственно). Реакция присоединения спиртов к изобутилену в присутствии соответствующих катализаторов – основной метод получения МТБЭ [1].

Метил-трет-бутиловый эфир широко применяется в качестве добавки к автомобильному топливу, несмотря на то, что он обладает большой токсичностью. Кроме того, метанол, используемый в синтезе МТБЭ, также высокотоксичен. Существует вероятность накопления этих соединений в почвах и грунтовых водах. Вследствие этого в последние годы наметилась тенденция на снижение производства и потребления МТБЭ.

Менее токсичным аналогом, позволяющим обеспечить объемы производства топлив с заданными характеристиками при сохранении экономической эффективности, является этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), получаемый реакцией присоединения этанола к изобутилену. Поэтому необходима разработка высокоэффективных катализаторов данного процесса.

Целью работы было исследование каталитических свойств природного цеолита Шанханайского месторождения (Казахстан), модифицированного полиакриловой кислотой (ПАК) с различным соотношением полимер/цеолит в реакции синтеза ЭТБЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиакриловую кислоту (ПАК) молекулярной массы 450 фирмы Aldrich (США) марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки.

Изобутилен получали дегидратацией изобутилового спирта марки «ч.д.а.» при 350 °С на установке проточного типа над Al_2O_3 в виде шариков диаметром 3–4 мм.

Технический ректификационный этанол (ГОСТ 18300-87) осушали в течение 3 часов над оксидом кальция, прокаленным при 800 °С.

Каталитические системы ПАК/цеолит готовили следующим образом: предварительно готовили гомогенный раствор ПАК в воде (0,5 и 1,0 масс.%), затем при комнатной температуре и постоянном перемешивании в водную суспензию твердого носителя прибавляли водный раствор полимера. Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч. Катализатор оставляли в маточном растворе на 24 часа, после чего сушили на воздухе при комнатной температуре.

ИК-спектроскопический анализ исходного природного цеолита и приготовленных катализаторов проводили на ИК-спектрометре «Nicolet 5700» корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области 400–4000 cm^{-1} . Образцы для анализа готовили по стандартной методике запрессовки с KBr.

Рентгенофазовый анализ каталитических систем осуществляли на аппарате D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке 40 кВт, ток 40 мА. Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровку проб и поиск фаз проводили по программе Search/match с использованием Базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2 Ref. 2012 г. (ICDD).

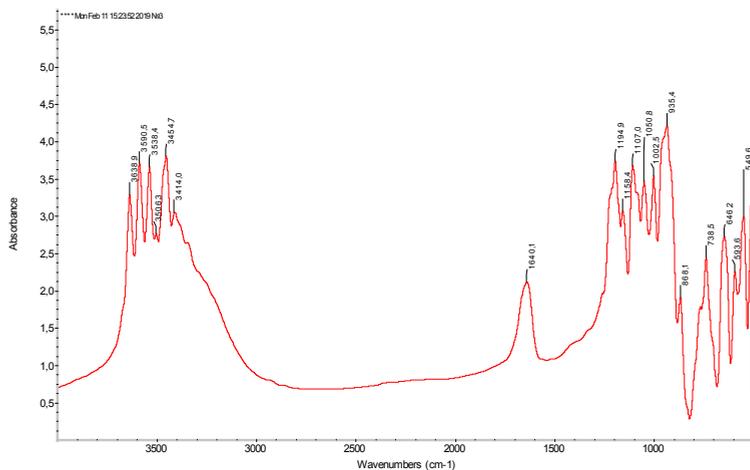
Продукты реакции анализировали хроматографическим методом на хроматографе Agilent 6890N фирмы «Agilent Technologies» (США) с масс-селективным, азотно-фосфорным детектором.

Приготовлены катализаторы на основе природного цеолита, содержащие полиакриловую кислоту в количестве 0,5 и 1,0 масс. %. Полученные катализаторы охарактеризованы ИК-спектроскопическим и рентгенофазовым методом анализа.

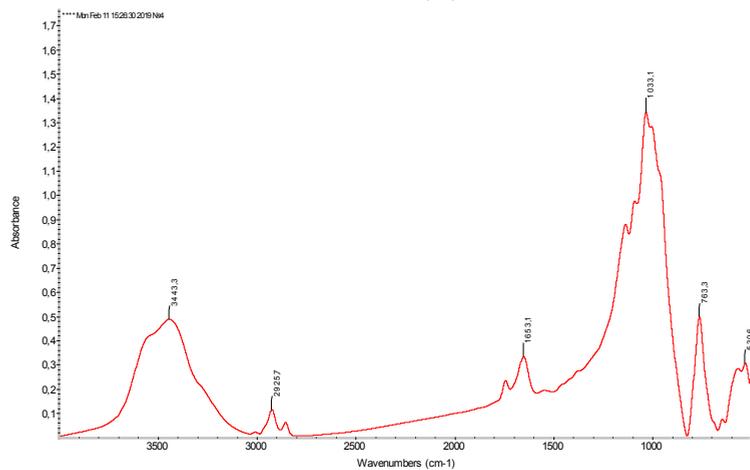
Информативным аналитическим методом для исследования строения различных веществ в органической химии является инфракрасная спектроскопия. На рисунке 1А представлен ИК-спектр исходного природного цеолита, на котором наблюдается три основных группы интенсивности полос: первая группа 3410-3638 cm^{-1} , вторая 935-1194 cm^{-1} и третья группа 511-868 cm^{-1} . Полосы поглощения в области 3600-3100 cm^{-1} относятся к слабосвязанным группам ОН воды. Также полосы 3460, 1628 cm^{-1} и интенсивные полосы в районе 580-820 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи $\nu(Al-O)$ [2].

Вторую группу в области 935-1194 cm^{-1} можно рассматривать как характерные полосы поглощения SiO_2 : широкая интенсивная полоса при

А



Б



В

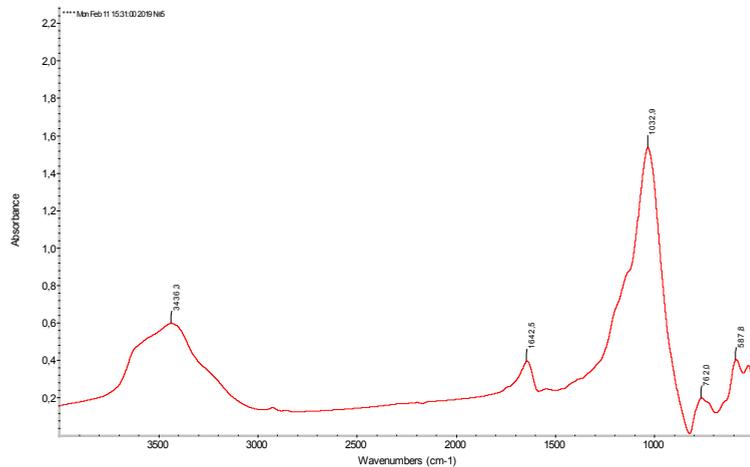


Рисунок 1 – ИК-спектры А – цеолит не обработанный, Б – цеолит, обработанный 0,5 % ПАК, В – цеолит, обработанный 1,0 % ПАК

1100 cm^{-1} соответствует антисимметричным колебаниям связи $\nu_s(\text{Si}-\text{O})$ в кремнекислородном тетраэдре; полоса 980 cm^{-1} относится к колебаниям связи $\nu(\text{Si}-\text{O})$ в группе $\text{Si}-\text{OH}$; полоса 808 cm^{-1} отвечает за симметричные колебания $\nu_s(\text{Si}-\text{O})$ тетраэдра SiO_4 , а полоса 470 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям связи $\text{Si}-\text{O}$ [3].

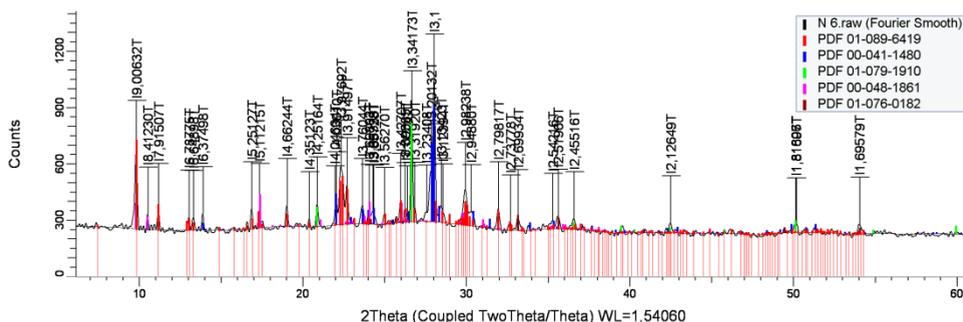
На рисунках 1Б и 1В представлены ИК-спектры приготовленных катализаторов, из которых видно, что при обработке цеолита полиакриловой кислотой происходит сглаживание и уменьшение интенсивности всех основных групп за счет нанесения ПАК на поверхность цеолита.

Сравнение рентгенограмм исходного и обработанного образцов не выявило значительных изменений в структуре природного цеолита (рисунки 2 и 3).

Исследование активности каталитической системы полимер/природный цеолит в синтезе этил-трет-бутилового эфира из изобутилена и этилового спирта проводили в сопоставимых условиях на катализаторном слое объемом 7 и 10 cm^3 . Изучение влияния температуры реакции на выход ЭТБЭ проводили в интервале 50-90 $^\circ\text{C}$ (таблица).

Как показали проведенные опыты, для всех изученных катализаторов, максимальный выход ЭТБЭ получен при температуре 70 $^\circ\text{C}$. Каталитическая система 0,5% ПАК/природный цеолит проявила себя малоактивной, по-видимому, за счет недостаточной концентрации полимера.

Следует отметить, что увеличение катализаторного слоя с 7 до 10 cm^3 не дал положительного эффекта в сторону повышения выхода ЭТБЭ.



| Pattern # | Compound Name | Formula | S-Q |
|-----------------|--------------------------|---|--------|
| PDF 00-041-1480 | Albite, calcian, ordered | (Na, Ca) Al (Si, Al) ₃ O ₈ | 43,38% |
| PDF 01-076-0182 | Iron Oxide Hydroxide | Fe _{1.833} (O H) _{0.5} O _{2.5} | 2,25% |
| PDF 01-089-6419 | Heulandite-Na | Na _{1.56} H _{2.34} Al _{11.32} (Al _{7.86} Si _{28.14} O ₇₂) (H ₂ O) _{28.56} | 35,05% |
| PDF 00-048-1861 | Makatite, syn | Na ₂ Si ₄ O ₈ (O H) ₂ · 4 H ₂ O | 6,56% |
| PDF 01-079-1910 | Quartz, syn | Si O ₂ | 12,76% |

Рисунок 2 – Рентгеновский спектр поверхности не обработанного природного цеолита Шанханайского месторождения

Таким образом, в работе рассмотрено влияние условий проведения процесса на выход ЭТБЭ. Установлено, что увеличение содержания ПАК на поверхности цеолита с 0,5 до 1,0 масс.% приводит к повышению выхода ЭТБЭ в 4 раза (с 4,78 до 19,74 %) при оптимальной температуре 70°C.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Кравченко Н.А., Морковкина А.Д., Рахимова Н.А. Разработка технологии производства этил-трет-бутилового эфира на базе технологической схемы производства метил-трет-бутилового эфира // Молодой ученый. – 2017. – № 45. – С. 28-32. – URL <https://moluch.ru/archive/179/46434/> (дата обращения: 14.01.2019).

[2] Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: ООО “Принта”, 2010. – 288 с.

[3] Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезёма: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наукова думка, 1992. – 248 с.

REFERENCES

[1] Kravchenko N.A., Morkovkina A.D., Rahimova N.A. Razrabotka tehnologii proizvodstva jetil-tret-butilovogo jefira na baze tehnologicheskoy shemy proizvodstva metil-tret-butilovogo jefira // Molodoj uchenyj. 2017. N 45. P. 28-32. URL <https://moluch.ru/archive/179/46434/> (data obrashhenija: 14.01.2019).

[2] Chukin G.D. Stroenie oksida aljuminija i katalizatorov gidroobesserivanija. Mehanizmy reakcij. M.: ООО “Printa”, 2010. 288 p.

[3] Chujko A.A., Gorlov Ju.I. Himija poverhnosti kremnezjoma: stroenie poverhnosti, aktivnye centry, mehanizmy sorbcii. Kiev: Naukova dumka, 1992. 248 p.

Резюме

А. П. Серебрянская, О. К. Югай, К. А. Кадирбеков

ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН

ЦЕОЛИТТИК КАТАЛИЗАТОРЛАР: СИНТЕЗИ ЖӘНЕ

ЭТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛ ЭФИРИН АЛУДАҒЫ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Шанханай кен орнының табиғи цеолиті негізінде полиакрил қышқылымен (0,5 және 1,0%) модифицирленген катализаторлар синтезделген. Алынған катализаторлар ИҚ-спектроскопия және рентгенофазды әдістер сараптанасымен сипатталған. Процесс температурасы мен катализаторға түсірілетін ауырлықтарды өзгерте отырып этил-трет-бутил эфирін алу процесіндегі катализаторлардың каталитикалық белсенділігі берілген жағдайларда зерттелген.

Түйін сөздер: полиакрил қышқылы, табиғи цеолит, этил спирті, этил-трет-бутил эфирі, катализатор, спектроскопия.

Summary

A. P. Serebryanskaya, O. K. Yugay, K. A. Kadirbekov

ZEOLITE CATALYSTS MODIFIED BY POLYACRYLIC ACID:

SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES

IN THE PRODUCING OF ETHYL-TERT-BUTYL ETHER

Catalysts based on a natural zeolite of the Shanhansky field modified with polyacrylic acid (0.5 and 1.0%) were synthesized. The resulting catalysts were characterized by an IR and X-ray phase analysis method. Under comparable conditions, the catalytic activity of the catalysts in the process of producing ethyl-tert-butyl ether was studied by varying the process temperature and the catalyst load.

Keywords: polyacrylic acid, natural zeolite, ethyl alcohol, ethyl tert-butyl ether, catalyst, spectroscopy.

П. А. АБДУРАЗОВА, Ш. Т. ҚОШҚАРБАЕВА,
М. С. САТАЕВ, Е. Б. РАЙЫМБЕКОВ

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

ӘРТҮРЛІ ҚОСПАЛАРМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН НИКЕЛЬ ФОСФИДІН АЛУДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСІ

Аннотация. Мақалада әртүрлі қоспалармен модифицирленген никель фосфидін алудың химиялық әдісі келтірілген. Ұнтақты карборундтың бетіне металл жабынды жағу технологиясы әзірленді. Сонымен қатар, осы мақсат үшін химиялық никельдеу процесі қолданылды. Карборунд, осы процестің катализаторларының қатарына кірмесе де, никель иондарының төмендеуіне ықпал етуі мүмкін. Гипосфит ионының жоғары температуралы ыдырауы кезінде молекуладағы сутегі атомдарының рекомбинациясы есебінен баяулатылған сатысы бар карборунд бетіндегі сутегінің эволюциясы жүреді деп болжанады. Сутегі атомдарының жоғары реакциялық қабілеті никель иондарының азаюына әкеледі. Бұл карборунд бетін белсендіруге және одан әрі химиялық никельдеуге тән жағдайларда металды өсіруге мүмкіндік береді. Ұнтақтың бетін сканерлейтін электронды микроскоп арқылы зерттеу эксперименттер ұнтақтың бетін активтендірудің осындай механизмі жарамды екенін көрсетті. Зертханалық жағдайларда осы технологияны сынау карборунд бөлшектеріне қажетті адгезияға ие және 95% химиялық никельден тұратын жабынды алуға мүмкіндік берді.

Түйін сөздер: химиялық қаптамалар, никель фосфиді, химиялық әдіс, карборунд, металл.

Кіріспе. Тозуға төзімділігі жоғары және үйкеліс коэффициенті төмен материалдарды жасау мәселесі өз орнын жоғалтпайды. Металдарды коррозиядан қорғаудың тиімді және жалпы әдісі химиялық және электролиттік қаптауларды қолдану болып табылады.

Тұрақтылығы жоғары, қорғаныш және қорғаныш-сәндік қаптамаларды тұндыруда никель кеңінен қолданылады. Дегенмен, оның негізінде тозуға төзімді және өзін-өзі жағуға арналған композициялық қаптамаларды алудың практикалық маңыздылығы жоғары. Құрамына әртүрлі қоспалар енгізілген қаптамалардың практикалық қолдануының тиімділігі негізінен құрамындағы дисперстік фазаның табиғаты бойынша анықталады. Мұндай қаптамалардың перспективалық дисперсті материалдары корунд, карборунд ұнтақтары болып табылады [1, 2].

Қазіргі уақытта құрамына дисперсті бөлшектер қосылған қосылыстарды синтездеудің химиялық және электрохимиялық әдістері әзірленген, бұл тазалығы жоғары, құрамы белгілі композицияның соңғы өнімін алуға болады. Бұл материалдардың бөлшектерін композициялық электрохимиялық қаптамалардың металл матрицаларына қосу, олардың тозуға төзімділігін және коррозияға төзімділігін арттыруға мүмкіндік береді [3-5].

Металл матрицасына енгенде, бөлшектер қаптаманың қолданылу қасиеттерін жақсартады және оларға жаңа қасиеттер береді. Кейбір жағдайларда, классикалық гальваникалық қаптамаларды композициялық электрохимиялық және химиялық қаптамалармен ауыстыру қымбат түсті металдарды үнемдейді және тұндыру процесін арзандатады. Сондықтан мұндай қаптамалар түрлі салаларда қолданылады (машина жасау, аспап жасау, медициналық құралдарды өндіру, химиялық жабдық және т.б.) [6, 7].

Жұмыстың басты мақсаты мыс пластинкасы бетіне карборунд, корунд, ұнтақтарын енгізу арқылы модифицирленген, тозуға төзімділігі жоғары никель фосфиді қаптамасын химиялық әдіспен алу.

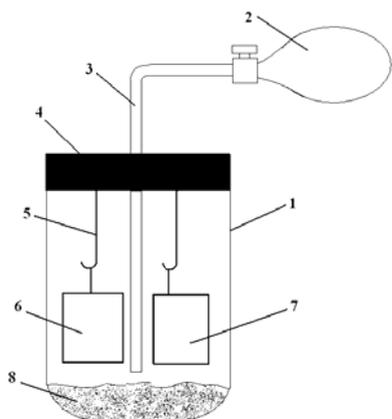
Тазаланған үлгілерге әртүрлі қоспалармен модифицирленген никель фосфидін алу үшін зерттеу жұмысында екі түрлі әдіс қолданылды:

- бірінші әдісте үлгі бетіне қоспаны шаңдандыру әдісін қолданып, фосфинқұрамды газбен өңдеу арқылы енгізу;

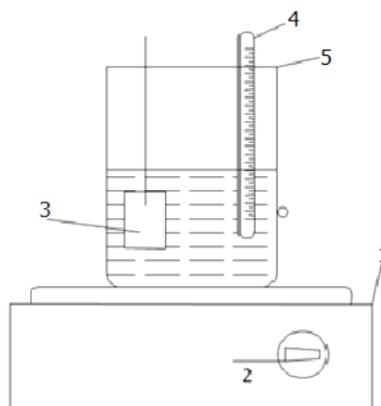
- екінші әдісте әр түрлі үлгілерге никель фосфидін алу үшін никель фосфиді ерітіндісіне ұнтақты салу арқылы және ерітіндіні араластыру жолымен құрамы әртүрлі қоспалармен модифицирленген қаптама алу жолдарына зерттеу.

Зерттеу әдісі. Әртүрлі қоспалармен модифицирленген никель фосфидін алу үшін ең алдымен үлгілерді мыс сульфатының ерітіндісіне батырамыз. Содан соң бөлме температурасында зерттелетін үлгі бетіне корунд, карборунд ұнтақтары суреттегі келтірілген қондырғыда (1-сурет) шаңдатылады, нәтижесінде майда ұнтақтар үлгі бетіне қонады.

Содан соң, ұнтақтардың зерттеу үлгілерінің бетіне жабысуын жоғарылату үшін фосфинқұрамды газбен өңдейміз.



1-сурет – Шаңдандыруға арналған қондырғы: 1 – шаңдандыру сыйымдылығы; 2 – үрлеуге арналған шар; 3 – түтікше; 4 – жабатын қақпақ; 5 – ілінгіш; 6, 7- зерттелетін үлгілер; 8 – зерттеуде қолданылатын ұнтақ



2-сурет – Химиялық никельдеу қондырғысы: 1 - электр плита; 2 - температураны өзгерткіш; 3 - үлгі; 4 - термометр; 5 - процесс жүретін сыйымдылық

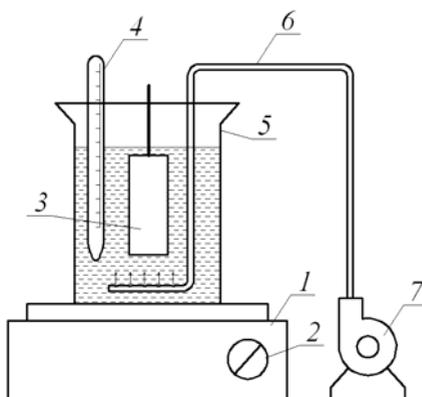
Химиялық әдіспен никель фосфидін алу үшін жоғарыдағы келтірілген электролитті электр қыздырғышқа қойып, температурасын 90 °С-қа дейін жеткізіп зерттеу үлгілерін 1 сағатқа саламыз. Зерттеу жүргізуге химиялық никель қаптамасын алуға арналған қондырғының сызбасы төмендегі 2-суретте келтірілген.

Үлгілерді реакция соңында ерітіндіден шығарып аламыз, содан соң ыстық және салқын суда жуып шаямыз, содан соң кептіргіш шкафта кептіріп салмағын таразыда өлшейміз. Зерттеу жұмыстарын жүргізіп болған соң, үлгілердің аудан беттерінде жылтыр сұр түсті никель фосфиді қаптамасының түзілгендігін байқауға болады. Ары қарай процестің жүргенін бақылап түзілген қаптаманың сапасын тексеру үшін есептеу жұмыстарын жүргізіп, қаптаманы зерттеуге жібереміз.

Зерттеу жұмыстары бойынша жүргізілген екінші әдісте никель фосфиді алынатын ерітіндіге ұнтақ салып араластыру екі жолмен жүргізілді. Бірінші жолда арнайы араластырғыш құрылғысы бар қыздырғыш электр плиткасында ерітіндіні араластыру арқылы құрамына карборунд және феррофосфор ұнтақтары енгізілген никель қаптамасы алынды. Қондырғы сұлбасы 3-суретте келтірілген.



3-сурет – Арнайы араластырғыш құрылғысы бар қыздырғыш электр плиткасы



4-сурет – Арнайы араластырғыш құрылғысы бар қыздырғыш электр плиткасы: 1 - электр плита; 2 - температураны өзгерткіш; 3 - үлгі; 4 - термометр; 5 - процесс жүретін сыйымдылық

Келесі әдіс бойынша ерітіндіні араластыру ауамен үрлеу арқылы жүргізілді. Қондырғының суреті 4-суретте келтірілген.

Химиялық никельдеу үрдісі аяқталған соң бұйым бетінде никель қаптамасы қапталғаны байқалады. Үлгілердің үрдіске дейінгі және үрдістен кейінгі салмақтарының өзгерістері 1-кестеде келтірілген.



5-сурет – Карборунд ұнтағы енгізіліп, фосфинқұрамды газбен өңделген үлгі



6-сурет – Графит ұнтағы енгізіліп, фосфинқұрамды газбен өңделген үлгі

5 және 6-суреттердегі келтірілген үлгілердегі карборунд және графиттің металл бетіне жабысу адгезиясын жоғарылату үшін фосфинді газбен өңделді. Ары қарай өңделген үлгілерге химиялық никельдеу әдісімен никель-фосфиді қаптамасы алынды. Қаптама мыс пластинасына тегіс және жылтыр, әсем болып тұрғандығы 7 - суретте көрсетілген.

1-кесте – Мыс үлгісінің салмақ өзгерістері

| Үлгі | Үлгі ауданы, см ² | Үлгінің бастапқы салмағы, г | Корунд ұнтағымен шаңдандырылғаннан кейінгі салмағы, г | Карборунд ұнтағымен шаңдандырылғаннан кейінгі салмағы, г | Фосфиндеу үрдісінен кейінгі салмағы, г | Химиялық никельдеу үрдісінен кейінгі салмағы, г | Никель қаптамасының қалыңдығы, мкм |
|------|------------------------------|-----------------------------|---|--|--|---|------------------------------------|
| 1 | 17,5 | 2,46 | 2,47 | – | 2,49 | 2,6 | 7,05 |
| 2 | 17,5 | 2,43 | 2,45 | – | 2,46 | 2,56 | 6,42 |
| 3 | 17,5 | 2,47 | – | 2,56 | 2,57 | 2,67 | 6,00 |
| 4 | 17,5 | 2,41 | – | 2,42 | 2,44 | 2,53 | 5,77 |

7-сурет –
Химиялық никельдеу
үрдісінен кейінгі
үлгінің кескіні

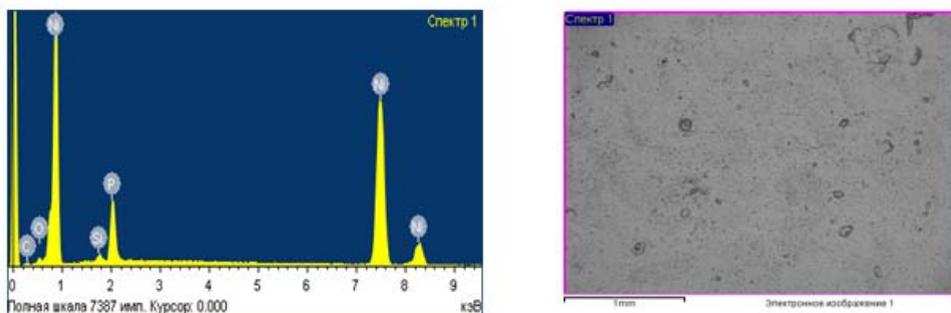


Мыс пластинкасы бетіне карборунд және корунд ұнтақтарын шандатып фосфин газымен өңдеп, химиялық никельдеу процесі жүргізілді. Нәтижесінде тегіс және жылтыр қаптама алынды және де бұл қаптамада басқа да көптеген элементтер кездесетіні зерттеу нәтижесінде белгілі болды. Осы алынған үлгілерді ары қарай “Конструкциялық және биохимиялық материалдардың аймақтық зертханасы” лабораториясында растрлы электронды микроскоп JSM-6490 LV (YEOL, Жапония) қондырғысында зерттеулер жүргізілді. Алынған зерттеулер төмендегі 2, 3-кестелерде және 8, 9-суреттерде келтірілген.

2-кесте – Карборунд ұнтағымен шандандырып, химиялық никельдеу үрдісінен кейінгі мыс пластинасының бөлшек құрамы

| Элемент | C | O | Si | P | Ni |
|-----------------|------|------|------|------|-------|
| Салмақ үлесі, % | 4,02 | 0,92 | 0,77 | 8,22 | 86,07 |

Зерттеу нәтижелері бойынша карборунд ұнтағымен шандандырып, химиялық никельдеу процесі жүргізілгендегі алынған тәжірибе нәтижесі бойынша Ni = 86,07 % қонған, ал P = 8,22 % құрағандығын көрсетеді.

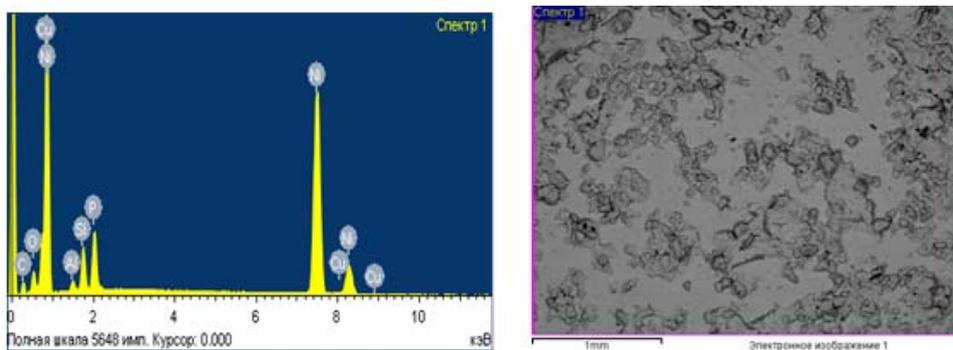


8-сурет – Карборунд ұнтағымен шандандырылған үлгінің растрлы микроскоп арқылы ұлғайтылған көрінісі

Мыс пластинасы бетін корунд ұнтағымен шандандырып, химиялық никельдеу процесі жүргізілген. Тәжірибе нәтижесі бойынша Ni = 85,67 % қонған, ал P = 6,70 % құрайтындығын көрсетті.

3-кесте – Карборунд ұнтағымен шандандырып, химиялық никельдеу үрдісінен кейінгі мыс пластинасының бөлшек құрамы

| Элемент | C | O | Al | Si | P | Ni | Cu |
|-----------------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Салмақ үлесі, % | 0,10 | 3,17 | 3,76 | 0,04 | 6,70 | 85,67 | 0,56 |



9-сурет – Корунд ұнтағымен шандандырылған модифицирленген никель фосфиді қаптамасының JSM - 6490 LV (YEOL, Жапония) расторлы электронды микроскопта түсірілген суреті

Қорыта келгенде, құрамына ұнтақ енгізілген, химиялық әдіспен алынған модифицирленген қаптамалардың коррозияға тұрақтылығы, үйкеліске қарсылығы және қаттылық деңгейі таза қаптамалармен салыстырғанда, бірнеше есе, кейде он есе жоғары болып келеді. Алынған үлгілердегі қаптаманың сапасын анықтау үшін механикалық сынау жүргізілді. Қаптаманың негізгі металмен берік жабысуы металдық қаптамаларды қолдануға жарамдылығын сипаттайтын негізгі факторлардың бірі. Сондықтан ең алдымен үлгі беттеріне сызатты торды отырғызу әдісі жүргізілді. Ол үшін зерттелетін үлгінің беттік қабатына тереңдігі түпкі металға дейін жететін төрт-алты параллельді сызықтарды бір-бірінен 2-3 мм арақашықтықта және төрт-алты параллельді сызықтарды біріншіге перпендикуляр етіп жүргізілді. Үрдістен кейін бақыланған беттік қаптамада қыртыстанған жерлер болмады. Сондықтан қаптаманың негізгі металмен жабысу адгезиясы жоғары екендігін көрсетеді.

ӘДЕБИЕТТЕР

- [1] Кудреева Л.К. Гальваникалық қаптамалар алу технологиясы: Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2013. – 187 б.
- [2] Кошкарбаева Ш.Т. Жаңа материалдар технологиясының негіздері: Оқу құралы. – Шымкент: М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, 2015. – 140 б.
- [3] Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия: Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 215 с.
- [4] Вирбилис С. Гальванотехника для мастеров. – М.: Металлургия, 1990. – 208 с.
- [5] Хоперия Т.Н. Химическое никелирование неметаллических материалов. – М.: Металлургия, 1992. – 144 с.
- [6] Вишенков С.А. Химические и электротермохимические способы осаждения металлопокрытий. – М.: Машиностроение, 1995. – 312 с.
- [7] Федосова Н.Л. Антикоррозионная защита металлов. – Иваново, 2009. – 187 с.

REFERENCES

- [1] Kudreeva L.K. Gal'vanikalyk kaptamalar alu tehnologijasy: Oku kuraly. Almaty: Kazak universiteti, 2013. 187 p.
- [2] Koshkarbaeva Sh.T. Zhana materialdar tehnologijasyning negizderi: Oku kuraly. Shymkent: M.Auezov atyndagy Ontustik Kazakstan memlekettik universiteti, 2015. 140 p.
- [3] Gamburg Ju.D. Gal'vanicheskie pokrytijaL Spravochnik po primeneniju. M.: Tehnosfera, 2006. 215 p.
- [4] Virbilis S. Gal'vanotehnika dlja masterov. M.: Metallurgija, 1990. 208 p.
- [5] Hoperija T.N. Himicheskoe nikelirovanie nemetallicheskih materialov. M.: Metallurgija, 1992. 144 p.
- [6] Vishenkov S.A. Himicheskie i jelektrotermohimicheskie sposoby osazhdenija metallopo-krytij. M.: Mashinostroenie, 1995. 312 p.
- [7] Fedosova N.L. Antikorrozionnaja zashhita metallov. Ivanovo, 2009. 187 p.

Резюме

*П. А. Абдуразова, Ш. Т. Кошкарбаева,
М. С. Сатаев, Е. Б. Райымбеков*

ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФИДА НИКЕЛЯ,
МОДИФИЦИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СМЕСЯМИ

В статье представлен химический метод получения фосфида никеля, модифицированного различными смесями. Разработана технология нанесения металлического покрытия на поверхность порошкового карборунда. Кроме того, для этой цели был использован процесс химического никелирования. Карборунд может способствовать снижению ионов никеля, даже если не входит в число катализаторов этого процесса. Предполагается, что при высокотемпературном разложении иона гипосфита происходит эволюция водорода на поверхности карборундов с замедленной стадией за счет рекомбинации атомов водорода в молекуле. Высокая реакционная способность атомов водорода приводит к уменьшению ионов никеля. Это позволяет активировать поверхность карборунда и выращивать металл в условиях, характерных для дальнейшего химического никелирования. Эксперименты, исследованные с помощью электронного микроскопа с сканированием поверхности порошка, показали, что такой механизм активации поверхности порошка действителен. Испытания данной технологии в лабораторных условиях позволили получить покрытие, содержащее 95% химического никеля, обладающее необходимой адгезией для деталей карборундов.

Ключевые слова: химические пленки, фосфид никеля, химический метод, карборунд, металл.

Summary

*P. A. Abdurazova, Sh. T. Koshkarbaeva,
M. S. Sataev, Y. B. Raiymbekov*

CHEMICAL METHOD FOR PRODUCING NICKEL PHOSPHIDE MODIFIED WITH VARIOUS COMPOUNDS

The article presents a chemical method for producing Nickel phosphide modified by various mixtures. The technology of metal coating on the surface of powder carborundum is developed. In addition, a chemical Nickel plating process was used for this purpose. Carborundum can contribute to the reduction of Nickel ions, even if it is not among the catalysts of this process. It is assumed that the high-temperature decomposition of the hyposphite ion causes the evolution of hydrogen on the surface of carborundum with a delayed stage due to the recombination of hydrogen atoms in the molecule. The high reactivity of hydrogen atoms leads to a decrease in Nickel ions. This makes it possible to activate the surface of the carborundum and grow the metal in conditions typical for further chemical Nickel plating. The experiments are investigated in an electron microscope by scanning the surface of the powder showed that the mechanism of activation of the surface of the powder valid. Tests of this technology in the laboratory allowed to obtain a coating containing 95% of chemical Nickel, which has the necessary adhesion to the details of carborundum.

Key words: chemical films, nickel phosphide, chemical method, carborundum, metal.

МАЗМҰНЫ

| | |
|---|-----|
| Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Мельников Е.А. Қазақстандағы мұнай өңдеу өнеркәсібі мен мұнай өнімдері нарығының қазіргі жағдайы..... | 6 |
| Жүсіпбеков Ө.Ж., Чернякова Р.М., Ағатаева А. А., Ермекова Қ.Е., Қайыңбаева Р.А. $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ және $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ жүйелеріндегі өзара әрекеттесу процесіне кейбір факторлардың әсерін зерттеу. 3-хабарлама. $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ жүйесіндегі өзара әрекеттесу өнімдерінің құрамына $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ концентрациясының әсерін ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы зерттеу..... | 39 |
| Қайнарбаева Ж.Н., Қартай А.М., Сариева Р.Б., Доненов Б.Қ., Өмірзақова М.Б. Кең көлемді <i>Arthrospira platensis</i> өндірісіне жарамды биомассалар алудың баламалы әдістерін жасау..... | 53 |
| Шамет Д., Ағыбаева Л.Э., Маңғазбаева Р.А., Мун Г.А. Геллан мен акрилаттар негізінде үшкомпонентті гидрогелдерді алу..... | 62 |
| Ізбергеннова М.М., Қутжанова А.Ж., Дюсенбиева К.Ж. Золь-гель композициясының тоқыма материалдарының физика-механикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу..... | 73 |
| Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Югай О.К., Серебрянская А.П., Қурмақызы Р., Иманғазы А.И. β - және γ -пиколиндердің тотығуында ванадий титан оксидтік катализаторлардың промоторлау туралы..... | 78 |
| Қайырбеков Ж.Қ., Джелдыбаева И.М. Кендерлік кен орны тактатасы қатысында мазуттың термиялық ыдырауына ультрадыбыстың әсері..... | 90 |
| Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Мырзабек А.Б., Esatidou M.F., Liarasa K.S., Geronikaki A.A. β -аминопропиоамидоксимдердің О-сульфоарил туындыларының антиоксидантты белсенділігін зерттеу..... | 99 |
| Харламова Т.В. Табиғи қосылыстар химиясындағы микротолқынды экстракциялаудың «жасыл» бағыттары. 1-ші хабарлама. Аналитикалық процедурлардың экологиялығын бағалау әдістері..... | 108 |
| Дюрягина А.Н., Островной К.А., Накиев Т.Р., Салихова К.Р. Алкидті-уретанды суспензиялардың агрегативтік және сеиментациялық тұрақтылығына пигменттер табиғатының әсері..... | 119 |
| Шалабаев Ж.С., Өскенбай А.Қ., Оразбай П.Е., Дүйсенкулова А.Ш. CuS/S нанокөмпитін гидротермиялық жолмен синтездеу және сипаттамасы..... | 130 |
| Жүсіпбеков Ө.Ж., Нұрғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Шакирова А.Қ., Дүйсенбай Д. Түрлендірілген гуматтың хром және марганец иондарымен әрекеттесуі..... | 140 |
| Бешимов Ю.С., Раджабова В.Э., Ахмедов В.Н. Бидай крахмалы өндірісінің өзекті мәселелері..... | 152 |
| Джантураева А.М., Туребекова Г.А., Дәуренбеков Қ.Н., Омиркулов А.Ш. <i>Phlomis salicifolia</i> -ның шикізатының және сығындысының элементтік құрамы..... | 159 |
| Батырбеков Е.О., Өмерзақова М.Б., Утельбаева З.Т. Поливинилпирролидон негізінде жаңа суда еритін мексидолдың дәрілік түрлерін әзірлеу..... | 165 |
| Мойса Р.М., Василина Г.К., Умбетқалиева К.М., Абильдин Т.С. Al-HMS негізіндегі бифункционалды катализатордың қатысуымен n-гексадеканды гидроизомерлеу..... | 171 |
| Әубәкірова Г.Б., Қойлыбек Ұ.Ұ., Сейілханов Т.М. Қыша майы негізінде коррозия ингибиторын синтездеу..... | 180 |
| Дәуренбек М.Ә., Мажобаев А.К., Надиров Р.К. Сульфидтерді синтездеудің баламалы әдісі ретінде күкіртті прекурсорлы металдардың кешенді қосылыстарының термолізі..... | 188 |
| Қаирбеков Ж.Қ., Кішібаев Қ.О., Джелдыбаева И.М., Абильмажинова Д.З., Баймолда А.Ж. Лай сульфидті батпақтан (пелоид) гуминдік заттарды бөліп алу әдісі..... | 200 |

| | |
|---|-----|
| <i>Матаев М.М., Патрин Г.С., Сейтбекова К.Ж., Турсинова Ж.И., Абдраймова М.Р.</i> | |
| Хромитті-манганиттерді синтездеу және рентгенқұрылымды зерттеу..... | 207 |
| <i>Рахимова А.К., Галеева А.К.</i> Литий темір фосфатының синтездеу әдістері: микротолқынды синтез LiFePO_4 синтезі үшін перспективті әдіс..... | |
| | 217 |
| <i>Назарова В.Д., Бектемісова А.Ө., Қарабекова Н.Е., Усков Н.В., Михальчук Л.С.</i> | |
| <i>Linosyris villosa</i> өсімдігінен липидтерді анықтау..... | 230 |
| <i>Дмитриев П.С., Фомин И.А., Нестеренко А.В., Островной К.А.</i> | |
| Солтүстік Қазақстан облысының көлдеріндегі органминералдық ресурстар негізін пайдаланып сапропель сығындысын алу..... | 238 |
| <i>Ниязбекова А.Б., Шакиров Т.А.</i> Бейорганикалық ортофосфатты композициялардың ингибирлеу қабілетін зерттеу..... | |
| | 245 |
| <i>Югай С.М., Шахобутдинов С.Ш., Атаханов А.А., Рашидова С.Ш.</i> | |
| <i>Bombux tori</i> хитозаны және оның туындыларын ИҚ-спектроскопиялық зерттеу..... | 254 |
| <i>Серебрянская А.П., Югай О.К., Кадирбеков К.А.</i> Полиакрил қышқылымен модифицирленген цеолиттік катализаторлар: синтезі және этил-трет-бутил эфирін алудағы каталитикалық қасиеттері..... | |
| | 266 |
| <i>Абдуразова П.А., Қошқарбаева Ш.Т., Сатаев М.С., Райымбеков Е.Б.</i> | |
| Әртүрлі коспалармен модифицирленген никель фосфидін алудың химиялық әдісі..... | 272 |

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Мельников Е.А. Современное состояние нефтеперерабатывающей промышленности и рынка нефтепродуктов в Казахстане..... | 6 |
| Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Агатаева А.А., Ермекова К.Е., Кайынбаева Р.А. Изучение влияния ряда факторов на процесс взаимодействия в системах $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ и $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$. Сообщение 3. Изучение влияние концентрации $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ на состав продуктов взаимодействия в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ методом ИК-спектроскопии..... | 39 |
| Кайнарбаева Ж.Н., Картай А.М., Сариева Р.Б., Доненов Б.К., Умерзакова М.Б. Разработка альтернативных способов получения биомассы <i>Arthrospira platensis</i> , пригодных для их крупномасштабного производства..... | 53 |
| Шамет Д., Агибаева Л.Э., Мангазбаева Р.А., Мун Г.А. Получение трехкомпонентных гидрогелей на основе геллана и акрилатов..... | 62 |
| Избергенова М.М., Кутжанова А.Ж., Дюсенбиева К.Ж. Исследование влияния золь-гель композиции на физико-механические свойства текстильных материалов..... | 73 |
| Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Югай О.К., Серебрянская А.П., Курмакызы Р., Имангазы А.И. О промотировании ванадийтитаноксидного катализатора окисления β - и γ -пиколинов..... | 78 |
| Каирбеков Ж.К., Джелдыбаева И.М. Влияние ультразвука на термохимическую деструкцию мазута в присутствии Кендерлыкского сланца..... | 90 |
| Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Мырзабек А.Б., Esatidou M.F., Liarasa K.S., Geronikaki A.A. Исследование антиоксидантной активности О-сульфоарилпроизводных β -аминопропиоамидоксимов..... | 99 |
| Харламова Т.В. «Зеленые» направления микроволновой экстракции в химии природных соединений. Сообщение 1. Методы оценки экологичности аналитических процедур..... | 108 |
| Дюрягина А.Н., Островной К.А., Накиев Т.Р., Салихова К.Р. Влияние природы пигментов на агрегативную и седиментационную устойчивость алкидно-уретановых суспензий..... | 119 |
| Шалабаев Ж.С., Оскенбай А.К., Оразбай П.Е., Дүйсенкулова А.Ш. Синтез нанокompозитов CuS/S гидротермическим путем и их характеристика..... | 130 |
| Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Баяхметова З.К., Шакирова А.К., Дүйсенбай Д. Взаимодействие модифицированного гумата с ионами хрома и марганца..... | 140 |
| Бешимов Ю.С., Раджабова В.Э., Ахмедов В.Н. Актуальные аспекты производства пшеничного крахмала..... | 152 |
| Джантураева А.М., Туребекова Г.А., Дауренбеков К.Н., Омркулов А.Ш. Элементный состав растительного сырья и экстракта <i>Phlomis salicifolia</i> | 159 |
| Батырбеков Е.О., Умерзакова М.Б., Утельбаева З.Т. Разработка водорастворимых лекарственных форм мексидола на основе поливинилпирролидона..... | 165 |
| Мойса Р.М., Василина Г.К., Умбеткалиева К.М., Абильдин Т.С. Гидроизомеризация н-гексадекана в присутствии бифункционального катализатора на основе Al-HMS..... | 171 |
| Аубакирова Г.Б., Қойлыбек Ұ.Ұ., Сейлханов Т.М. Синтез ингибитора коррозии на основе горчичного масла..... | 180 |
| Дауренбек Ә., Мажобаев А.К., Надиров Р.К. Термолиз координационных соединений металлов с серосодержащим прекурсором как альтернативный метод синтеза сульфидов..... | 188 |
| Каирбеков Ж.К., Кишибаев К.О., Джелдыбаева И.М., Абильмажинова Д.З., Баймолда А.Ж. Способ получения гуминовых веществ из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей (пелоидов)..... | 200 |

| | |
|--|-----|
| <i>Матаев М.М., Патрин Г.С., Сейтбекова К.Ж., Турсинова Ж.И., Абдраймова М.Р.</i> Синтез и рентгеноструктурное исследование хромито-манганитов..... | 207 |
| <i>Рахимова А.К., Галева А.К.</i> Методы синтеза литий железа фосфата: микроволновой синтез – перспективный метод для синтеза LiFePO_4 | 217 |
| <i>Назарова В.Д., Бектемисова А.У., Карабекова Н.Е., Усков Н.В., Михальчук Л.С.</i> Определение липидов в растении <i>Linosyris villosa</i> | 230 |
| <i>Дмитриев П.С., Фомин И.А., Нестеренко А.В., Островной К.А.</i> Получение экстракта сапропеля на основе использования органоминеральных ресурсов озер Северо-Казахстанской области..... | 238 |
| <i>Ниязбекова А.Б., Шакиров Т.А.</i> Исследование ингибирующей способности неорганических ортофосфатных композиций..... | 245 |
| <i>Югай С.М., Шахобутдинов С.Ш., Атаханов А.А., Рашидова С.Ш.</i> ИК-спектроскопические исследования хитозана <i>Bombux tori</i> и его производных..... | 254 |
| <i>Серебрянская А.П., Югай О.К., Кадирбеков К.А.</i> Цеолитные катализаторы, модифицированные полиакриловой кислотой: синтез и каталитические свойства в получении этил-трет-бутилового эфира..... | 266 |
| <i>Абдуразова П.А., Кошкарбаева Ш.Т., Сатаев М.С., Райымбеков Е.Б.</i> Химический метод получения фосфида никеля, модифицированного различными смесями..... | 272 |

CONTENTS

| | |
|---|-----|
| <i>Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Melnikov Ye.A.</i> Modern state of the refining industry and oil products market in Kazakhstan..... | 6 |
| <i>Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Agatayeva A.A., Yermekova K.Y., Kaiynbayeva R.A.</i> Studying the influence of a number of factors on the process of interaction in systems $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ and $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$. Message 3. Study of the effect of the concentration of $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ on the composition of the interaction products in the $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ system using IR spectroscopy..... | 39 |
| <i>Kainarbayeva Zh.N., Kartay A.M., Sariyeva R.B., Donenov B.K., Umerzakova M.B.</i> Development of alternative ways of obtaining biomass <i>Arthrospira platensis</i> suitable for large-scale production..... | 53 |
| <i>Shamet D., Agibayeva L.E., Mangazbayeva R.A., Mun G.A.</i> Preparation of three-component hydrogels based on gellan and acrylates..... | 62 |
| <i>Izbergenova M.M., Kutzhanova A.Zh., Dyussenbiyeva K.Zh.</i> Study of the influence of sol-gel compositions on the physico-mechanical properties of textile materials..... | 73 |
| <i>Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Yugay O.K., Serebryanskaya A.P., Kurmakyzy R., Imangazy A.M.</i> About promotion the vanadium-titanium oxide catalyst of oxidation β - and γ -picolines..... | 78 |
| <i>Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M.</i> Effect of ultrasound on the thermochemical destruction of fuel oil in the presence of shale from the Kenderlyk deposit..... | 90 |
| <i>Kayukova L.A., Praliyev K.D., Murzabek A.B., Esatidou M.F., Liarasa K.S., Geronikaki A.A.</i> Study of antioxidant activity of β -aminopropioamidoxime o-sulfoaril derivatives..... | 99 |
| <i>Kharlamova T.V.</i> "Green" directions microwave extraction in chemistry of natural compounds. Report 1. Methods for assessing the environmental performance of analytical procedures..... | 108 |
| <i>Duryagina A.N., Ostrovnoi K.A., Nakiev T.R., Salihova K.R.</i> The impact of natural pigments on the aggregative and sedimentation stability of alkyd-urethane suspensions..... | 119 |
| <i>Shalabayev Zh.S., Oskembay A.K., Orazbay P.E., Duisenkulova A.Sh.</i> Synthesis of CuS/S nanocomposites by hydrothermal way and their characterization..... | 120 |
| <i>Zhusipbekov U.Zh., Nurgaliev G.O., Bayakhmetova Z.K., Shakirova A.K., Duisenbai D.</i> Interactions of the modified humate by ions of chrome and manganese..... | 140 |
| <i>Beshimov Yu.S., Radjabova V.E., Akhmedov V.N.</i> Current aspects of wheat starch production..... | 152 |
| <i>Janturayeva A.M., Turebekova G.A., Daurenbekov K.N., Omirkulov A.Sh.</i> Elemental composition of plant raw material and extract of <i>Phlomis salicifolia</i> | 159 |
| <i>Batyrbekov E.O., Umerzakova M.B., Utelbaeva Z.T.</i> Development of water soluble drug forms of mexidole based on polyvinylpyrrolidone..... | 165 |
| <i>Moisa R.M., Vassilina G.K., Umbetkaliyeva K.M., Abildin T.S.</i> N-Hexadecane hydroisomerization in the presence of AL-HMS - based bifunctional catalyst..... | 171 |
| <i>Aubakirova G.B., Koilybek U.U., Seilkhanov T.M.</i> Synthesis inhibitors corrosion on the basis of mustard oil..... | 180 |
| <i>Daurenbek M.A., Mazhibayev A.K., Nadirov R.K.</i> Thermolysis of metals complex compounds consisting a sulfur-containing precursor as an alternative methods for the sulfides synthesis..... | 188 |
| <i>Kairbekov Zh.K., Kishibaev K.O., Jeldybayeva I.M., Abilmazhinova D.Z., Baimolda Zh.A.</i> Method of producing humic substances from low-mineralized sulfide silt muds (peloids)..... | 200 |
| <i>Mataev M.M., Patrín G.S., Seitbekova K.Zh., Tursinova Zh.Y., Abdraitmova M.R.</i> Synthesis and X-ray diffraction study of the chromite-manganites..... | 207 |

| | |
|---|-----|
| <i>Rakhimova A.K., Galeleyva A.K.</i> Method of synthesis of lithium iron phosphate: microwave synthesis is a promising method for synthesis of LiFePO_4 | 217 |
| <i>Nazarova V.D., Bektemisova A.U., Karabekova N.E., Uskov N.V., Mihalchuk L.S.</i> Determination of lipids in plant <i>Lynosyris villosa</i> | 230 |
| <i>Dmitriev P.S., Fomin I.A., Nesterenko A.V., Ostrovnoy K.A.</i> Getting a sapropel extract based on the use of organomineral resources of lakes of the North Kazakhstan region..... | 238 |
| <i>Niyazbekova A.B., Shakirov T.A.</i> The study of the inhibitory ability of inorganic orthophosphate compositions..... | 245 |
| <i>Yugay S.M., Shahobutdinov S.Sh., Atakhanov A.A.</i> IR-spectroscopic researches of chitosan <i>Bombyx mori</i> and its derivatives..... | 254 |
| <i>Serebryanskaya A.P., Yugay O.K., Kadirbekov K.A.</i> Zeolite catalysts modified by polyacrylic acid: synthesis and catalytic properties in the producing of ethyl-tert-butyl ether.. | 266 |
| <i>Abdurazova P.A., Koshkarbaeva Sh.T., Sataev M.S., Raiymbekov Y.B.</i> Chemical method for producing nickel phosphide modified with various compounds..... | 272 |

Требования для оформления статей в журнале «ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

Научный журнал открытого доступа «Химический журнал Казахстана» издается ордена Трудового Красного Знамени Институтом химических наук имени А.Б. Бектурова с периодичностью 4 номера в год.

Цель Журнала – освещение новых научных результатов и идей, проблемных вопросов науки и техники, последних разработок и исследований по актуальным проблемам фундаментальных и прикладных исследований в области неорганической и органической химии, химии и технологии мономеров и высокомолекулярных соединений, ионного обмена, нефтехимии и нефтехимического синтеза, химии лекарственных веществ и физиологически активных соединений, химической экологии, химии удобрений и солей, физической химии для широкого круга специалистов. В Журнале публикуются научные статьи и обзоры ученых, докторантов, магистрантов, производственников, имеющие теоретическое и практическое значение.

Статьи, представленные в редакцию Журнала, должны удовлетворять следующим требованиям:

Общие требования. Редакционная коллегия принимает статьи, набранные в текстовом редакторе MS Word в электронном виде, а также на бумажном носителе, причем, последняя страница подписывается всеми авторами с проставлением даты.

Рисунки представляются с разрешением минимум 300 dpi, в формате *.bmp, .tiff. Схемы, графики выполняются во встроенной программе MS Word или в MS Excel.

Язык статьи. Статьи принимаются на казахском, русском или английском языках, однако, в целях популяризации Журнала, редакционной коллегией приветствуется прием статей на английском языке.

Параметры страницы. Формат страницы: А4 (210x297 мм).

Поля: верхнее – 2 см, нижнее – 2 см, левое – 3 см, правое – 1,5 см. Расстановка переносов не допускается. Фбзацный отступ – 1,0 см.

УДК. В начале статьи, в верхнем левом углу, указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК), соответствующий заявленной теме. Далее, после отступа строки, указываются инициалы и фамилии автора(ов), еще через строку следуют названия организации(-й), в которой(-ых) работают авторы, название города и страны. Еще ниже, через строку указывается название статьи прописными буквами. Шрифт - полужирный.

Аннотация. Предоставляется на языке статьи (объем не менее 150 слов).

Ключевые слова. Слова и словосочетания (6-8), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи, представляются на языке статьи.

Гарнитура. Текст статьи набирается в гарнитуре Times New Roman, размер кегля 14 пт, межстрочный интервал - одинарный, форматирование - по ширине.

Структура и объём статьи. Структурирование статьи производится в соответствии с общепринятыми стандартами: "**Введение**" (должно включать в себя пояснение, в связи с чем проведено данное исследование, обзор актуальной литературы, обоснование выбора методологии исследований), "**Экспериментальная часть**" (описание проводимых исследований), "**Результаты и их обсуждение**"

(полученные в ходе исследования результаты), **"Выводы"** (касательно полученных результатов, в том числе соответствуют ли они ожиданиям или нет). Объем статьи, включая аннотацию и список литературы: от 6 до 10 страниц. Обзорные статьи могут быть до 20 страниц.

Ссылки на использованные источники. Ссылки на использованные источники приводятся после цитаты в квадратных скобках, с указанием порядкового номера источника цитирования, в соответствии с ГОСТ 7.1–2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления».

Список литературы. Располагается после текста статьи. Нумерация начинается с первого номера, предваряется словом «ЛИТЕРАТУРА» и оформляется в порядке упоминания или цитирования в тексте статьи. Рекомендуемое количество ссылок – не менее 20, в том числе не менее 50% – ссылки на международные источники (журналы, входящие в международные базы данных Clarivate Analytics, Scopus, Springer Nature). Далее в том же порядке приводится транслитерация списка. Под одним номером указывается только один источник. Список литературы должен быть представлен наиболее свежими и актуальными источниками.

Резюме. После списка литературы должны быть представлены резюме. К примеру, если статья написана на казахском языке, то на русском и английском языках даются резюме, состоящие из ФИО автора (-ов), названия, текста (не менее 150 слов), ключевых слов, организации, где выполнялась работа.

Сопроводительные документы, прилагаемые к статье. К статье прилагаются сопроводительные документы (на казахском или русском языке):

1. Письмо-направление в редакционную коллегию Журнала от организации, в которой данное исследование выполнено.

2. Акт экспертизы.

3. Сведения об авторах: Фамилия, имя и отчество каждого автора с указанием ученой степени и ученого звания, служебные и домашние номера телефонов, домашние адреса с указанием почтового индекса, адрес электронной почты (в 2-х экземплярах).

4. Рецензия.

5. Научные учреждения, высшие учебные заведения, промышленные предприятия и каждый автор научной статьи, имеющий ученую степень доктора или кандидата наук, представляют ксерокопию или скан-версию квитанции **о годовой подписке** на «Химический журнал Казахстана». (Подписной индекс в каталоге АО «КазПочта» или в дополнении к нему – 75 241). Без этого документа статьи не принимаются.

Материалы, не соответствующие указанным требованиям, возвращаются на доработку.

Решение о публикации статьи принимает редакционная коллегия Журнала.

Электронная версия представляется на электронном носителе либо отправляется по электронной почте: (ics_rk@mail.ru, lena.yanevskaya47@mail.ru).

Датой принятия к печати считается дата поступления версии, удовлетворяющей всем требованиям Журнала. Очередность публикации устанавливается по дате принятия статьи к печати.

Редакционная коллегия Журнала

Редактор *Н. Ф. Федосенко*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 05.08.2019.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 18,0 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.