

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»

**4 (68)**

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2019 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 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 ЕРГОЖАҰЛЫ ЕРГОЖИН**

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 ЕРГОЖАЕВИЧ ЕРГОЖИН**

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. Аскаров** – 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 фармацевтика 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

*E. E. ERGOZHIN<sup>1</sup>, T. K. CHALOV<sup>1</sup>,  
B. E. BEGENOVA<sup>2</sup>, K. KH. KHAKIMBOLATOVA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Republic of Kazakhstan,  
<sup>2</sup>M. Kozybaev North Kazakhstan State University, Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan

## SEMI-PERMEABLE MEMBRANES FOR ULTRA-, MICROFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS

**Abstract.** The results of theoretical and experimental studies in the field of synthesis and application of semipermeable synthetic membranes as the main component of modern non-waste environmentally friendly technologies are summarized. The methods for their preparation for baromembrane processes – reverse osmosis, ultra- and microfiltration, are considered. The features of the kinetics and formation mechanism of semipermeable polymer membranes of various types synthesized by polymerization or polycondensation of various monomers and chemical modification of the finished membranes are discussed. The results of studies to increase their selective permeability, physico-mechanical and electrochemical properties are presented.

The promising areas of their practical application for solving urgent problems of water treatment, industrial effluent treatment with the extraction of valuable components, separation of gas and liquid mixtures at high pressures and intensive mass transfer modes are identified.

**Keywords:** Membrane, filtration, baromembrane process, reverse osmosis, pores.

Currently, there are various methods of water purification using classical technologies based on the use of pressure, precipitation, sorption, ion exchange, and other filters. More and more attention is being paid to the search for promising new methods of water purification, more compact, cheap, easy to use compared to traditional ones. These include water purification methods using ultrafiltration and reverse osmosis membrane technologies. The widespread introduction of such processes into practice was made possible thanks to the development of polymer science and the use of synthetic high molecular weight film materials with active groups.

Membranes, like other filtering sorbents, can be considered as semi-permeable media: they pass water, but do not pass impurities. However, if conventional filtering is used to remove relatively large formations of dispersed and large colloidal impurities from water, then membrane technology is used to remove small colloidal particles, as well as dissolved compounds. To do this, they must have very small pores.

The driving force causing the liquid to penetrate the obstacle in the form of a thin partition may be: a) the applied pressure; b) the difference in the concentration of dissolved substances; c) temperature difference on both sides of the partition; d) electromotive force.

The main difference between membranes and conventional filter media is that they are thin, and the removed impurities are not retained in volume, but only on their surface. To do this, the so-called "tangential" scheme of water movement in the apparatus is used, in which water is collected from both sides of the membrane: one part of the flow passes through it and forms a filtrate, that is, purified water, and the other is directed along the membrane surface to wash off impurities and remove them from the filter zone. This part of the stream is called a concentrate or retentate, and is usually dumped into the drain. Thus, the membrane filtration unit has one inlet and two outlets, and part of the water is constantly spent on cleaning the film.

From the point of view of technological capabilities, membranes for ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis are distinguished. In this series, the pore size decreases, and the working pressure increases.

Ultrafiltration membranes have the largest pores with a diameter of 1 to 0.05 microns ( $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$ ) and usually work at pressures of 2-5 bar. They are used, for example, for the purification of drinking tap water from colloidal and high molecular weight contaminants, if the adjustment of its salt composition is not required.

Nanofiltration elements (pores of 5-50 nm, or 0.05-0.005  $\mu\text{m}$ ) are used to soften water with increased hardness, to remove heavy metal ions and organochlorine. Monovalent ions, such as Na, K, Cl,  $\text{NO}_3$ , are poorly retained – on average, no more than 10-30%. The nanofiltration working pressure usually does not exceed 5-7 bar.

Reverse osmosis membranes have pores with a diameter of less than 10 nanometers (less than 0.01  $\mu\text{m}$ ), operate at pressures up to 100 bar and allow deep desalination, or demineralization. Reverse osmosis is used to produce ultrapure water for industrial needs, as well as for desalination of sea and brackish groundwater, and the degree of desalination (selectivity) is usually not less than 92-97%.

Membranes can have various geometric shapes: tubular, hollow fiber and flat. Tubular are tubes with a diameter of several millimeters to 1-2 cm, made of a porous material, such as ceramic. Films in the form of hollow fibers also have a tubular shape, but their diameter is usually from 0.1 to 0.5 mm. Due to such a small size, a huge amount of fibers can be placed in a unit volume of the filter apparatus, and their total working surface will be tens of times higher than that of large diameter tubular membranes. Flat ones are produced in the form of films, as a rule, thin-film composite, that is, multilayer, and each layer is made of different chemical compounds [1].

Baromembrane processes are classified both by the size of the separated particles (molecules, ions) of the dissolved substance, and by the structure of the semipermeable membranes used.

These processes include the following membrane technologies: reverse osmosis, microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration (nanometer –  $10^{-9}\text{ m}$ , or 0.001 microns: 1 nm = 10 angstroms = 0.001 microns).

Reverse osmosis (hyperfiltration) is the separation of aqueous solutions of low molecular weight compounds and salts due to the different mobility of the components in the pores of semipermeable membranes. The essence of reverse osmosis lies in the fact that when an external pressure is applied to an aqueous solution that exceeds the osmotic pressure, water molecules are transferred in the opposite direction – from the region of a weakly concentrated solution to a highly concentrated one. The mechanism of transfer of water molecules through a semi-permeable membrane is activated diffusion – a process in which water and the substances dissolved in it are separated at the molecular level; on one side of the film, a flow of demineralized water (permeate) emerges, and pollution (concentrate) remains on the other side and merges into the drainage.

The driving force of reverse osmosis (as well as ultra-, micro- and nanofiltration) is the difference between the applied hydrostatic pressure and the osmotic pressure of the solution:

$$\Delta p = p - (p_1 - p_2) = p - \Delta p,$$

where  $p$  is the pressure above the initial solution, Pa;  $p_1$  and  $p_2$  are the osmotic pressures [Pa], respectively, of the initial aqueous solution at the surface of the membrane and permeate. The difference between reverse osmosis and microfiltration and ultrafiltration is determined by the pore size of the films used: reverse osmosis uses denser membranes with a minimum pore size, which have a large hydrodynamic resistance.

Microfiltration (MF) – a baromembrane process that occupies an intermediate position between ultrafiltration and filtration, is carried out under a pressure of 0.01-0.1 MPa and differs from other baromembrane processes carried out without phase transformations, the possibility of the formation of a solid phase on the membrane surface (salt precipitation). The pore sizes of microfiltration (MF) films are in the range from 10 to 0.05  $\mu\text{m}$ , as a result of which the process is used to separate emulsions and suspensions of colloidal microparticles of water, defined as turbidity [2].

Ultrafiltration according to the technological scheme of the process occupies an intermediate position between microfiltration and reverse osmosis. The ultrafiltration method is based on the use of ultrafiltration (UV) membranes, the pore size of which is from 0.1 to 0.02 microns.

Nanofiltration (NF) occupies an intermediate position between reverse osmosis and ultrafiltration and is based on the method of its passage under pressure of about 6-8 MPa through selective nanofiltration (NF) membranes. Their main material is polysulfoamide, fluoroplast, cellulose acetate and other materials. The pore size, which varies from 0.001 to 0.01  $\mu\text{m}$ , is selected in such a way that monovalent ions can pass through them, and divalent and larger ions and molecules are retained by the NF membrane.

Modern nanofiltration apparatuses are an alternative to ion-exchange water softeners. They are quite complex systems, the main functional elements of which



are a selective NF membrane, a casing, and a pump supplying water to the filter casing for nanofiltration of water [3].

Filtration apparatuses working on the principle of baromembrane processes (reverse osmosis, micro-, ultra-, nanofiltration) are considered [4]; they are becoming increasingly used in industrial use and for domestic purposes. Their main feature is the presence of a semipermeable membrane based on ceramics, polymers, or nanocarbon materials with selective permeability to certain components of the mixture to be separated (charged metal cations, organic molecules, bacteria, viruses).

Osmosis phenomena play a very important role in the life of animals and especially plant organisms. Cell membranes are membranes that are easily permeable to water, but almost impermeable to substances dissolved in cell sap. Penetrating into cells, water creates quite a lot of pressure in them, which slightly stretches the cell membranes and maintains them in tension. That is why such soft organs of a plant as grassy stems, leaves, flower petals have a certain elasticity. If you cut a plant, then due to the evaporation of water through the cell wall, the volume of cell juice decreases, the cell wall falls off, becomes flabby - the plant withers. But once the plant has begun to fade, put in water, as osmosis begins, the cell membranes again strain and the plant takes its former form. Osmosis is one of the reasons that cause water to rise along the stem of a plant, cell growth, and many other phenomena.

Consider the principle of action of direct and reverse osmosis on graphic examples. Let chamber "A" contain an aqueous solution of inorganic salts, and chamber "B" contain pure water. Both chambers are separated by a semipermeable membrane capable of transmitting only water molecules. The initial state of the system in which the direct osmotic process is realized is shown in figure 1.

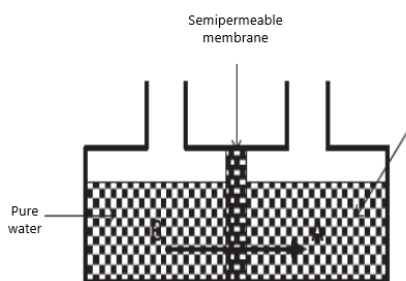


Figure 1

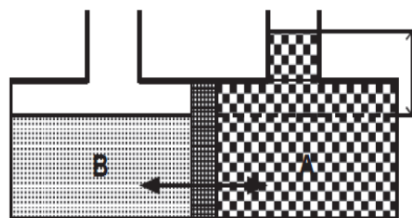


Figure 2

Due to the difference in pressure (concentration) of water molecules in different chambers (higher pressure in chamber "B"), water molecules pass through a semipermeable membrane into a volume with a lower concentration, i.e. into the camera "A". The volume of the solution is constantly increasing, the solution itself is diluted. The pressure difference of the water molecules will gradually decrease, inhibiting the further transfer of water molecules.

In other words, the water level in chamber A rises until the pressure created by the liquid column balances the flow of pure water. In this case, osmotic equilibrium is achieved. The magnitude of the generated hydraulic pressure is called the osmotic pressure of the solution in chamber "A" (figure 2).

If hydrostatic pressure exceeding the osmotic pressure is applied to the salt solution in this system, we find that pure water flows in the opposite direction to that described above, and that the salts are retained by the membrane. This phenomenon became known as reverse osmosis [5].

A probabilistic method was developed [6] for assessing the porosity of nanofiltration and reverse osmosis membranes with a rigid structure. The size distribution of transport pores based on porous glass is experimentally obtained. The proposed theoretical functions describe the obtained experimental data with good accuracy.

The development of such methods is one of the progressive directions of science and technology. The electrochemical activity (change in the ion transport numbers in the pores) of the membranes is highly dependent on the pore size. For coarsely dispersed systems (electrokinetic radius  $\chi R \geq 20$ , where  $\chi$  is the Debye parameter, R is the pore radius), an increase in ion transport numbers (in comparison with a free solution) is weakly expressed due to the small contribution of DEL to the properties of the liquid in the pores. The technological requirements for membranes (chemical resistance to active media, mechanical strength, relative cheapness, etc.) in most cases do not allow optimally combining high charge and large pore sizes in industrial membranes [7].

One of the unique methods for producing new reverse osmosis membranes is the radiation grafting of active monomers (as well as polyelectrolytes) to mechanically strong substrates, which makes it possible to obtain materials with high electrochemical activity. However, these methods are laborious and unsafe. A promising direction in membrane technology is the use of polyelectrolyte complexes based on both weak and strong polyelectrolytes (PE) [8]. Films based on polyelectrolyte complexes can be obtained with the required permeability and selectivity. A known method of adsorption modification by multiple sequential deposition of layers up to 10-12 of oppositely charged PE [9]. By adjusting the number of PE layers, membranes with desired properties (controlled charge density, permeability, and selectivity) are obtained.

A macroporous nylon film was modified [7] with polyelectrolyte associates based on oppositely charged synthetic polyelectrolytes and surfactants. The modifying effect of polycomplexes of surfactants is evaluated by the value of ion transport numbers. To increase the strength of fixing the polycomplex on the surface of the macroporous nylon membrane, a benzene solution with different polystyrene contents is added. The optimal amount of polystyrene (30% wt.) Was determined. The modified membrane increases the transport number of the ion having a charge sign opposite to the charge of the polyelectrolyte macromolecules.

Membrane methods are a modern tool for implementing a number of priority areas for the development of science, technology and technology, their practical significance is associated primarily with the solution of global problems facing humanity in the 21st century: the creation of high technologies, ensuring safe living, the production of environmentally friendly food, high-quality drinking water, as well as the formation of the proper balance between solving socio-economic problems and preserving the environment [10].

Among such methods, baromembrane processes, in which the transfer of matter through the film under the influence of a pressure difference, are most demanded. First of all, they include microfiltration and ultrafiltration (I. Behhold, 1907) and reverse osmosis (I. Manegold, 1929). The classification of baromembrane separation methods and their position with respect to conventional filtration are shown in figure 3.

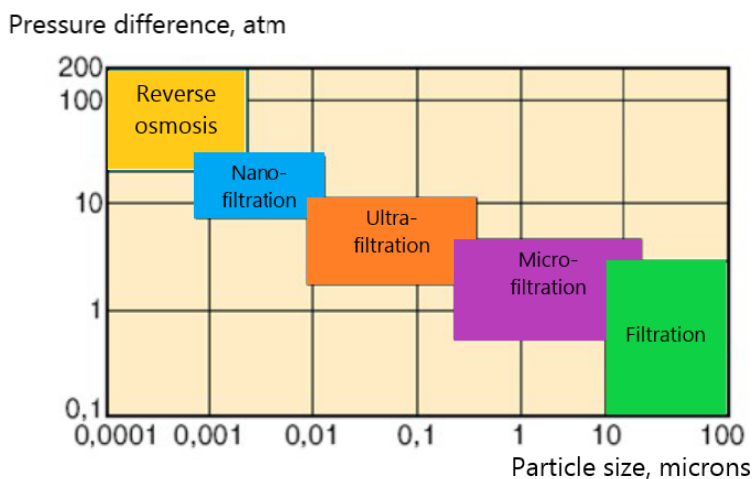


Figure 3 – Classification of baromembrane methods

The authors of [11] discuss the practical significance of baromembrane processes for various areas of the sphere of human activity. The methods of forming semipermeable films and evaluating their characteristics are considered. The advantages of the electrochemical method for the synthesis of polymer membranes (electropolymerization) are shown. A comparison is made of the methods for studying their supramolecular structure (phase composition, pore size, total porosity, asymmetric structure). The advantages of video microscopy for their study in a swollen state are shown. The prospects of baromembrane technologies are determined.

Membrane methods for the separation, purification and concentration of organic and mineral substances are widely used to create economical and low-energy and reagent-free technologies. The leading place in this area belongs to baromembrane filtration, electrodialysis, and a new direction in the development of membrane processes – pervaporation.

Pervaporation is a new direction in the development of membrane processes used for dehydration of organic solvents, in which the phase transition from liquid in the feed phase to vapor in permeate is carried out. In recent years, this promising method has attracted great attention of researchers. A wide range of practical use of the method requires expanding the assortment of membranes. To this end, tests were carried out of electro-synthesized polymethylolacrylamide films as pervaporation films for ethanol dehydration.

The possibility of using electro-synthesized ultrafiltration membranes for the concentration and purification of phenolic impurities of aqueous extracts of arabinogalactanis also shown. The possibility of using polymethylolacrylamide materials for pervaporation separation of water-ethanol mixtures was revealed. It has been established that surface modification of ion-exchange membranes by ionogenic surfactants of various nature makes it possible to increase the separation of mono- and divalent ions by a factor of 2-3 compared with industrial ones.

The possibility of using electro-dialysis determined by the selectivity of ion transfer through membranes, which depends on their composition and structure, electro-dialysis conditions: electrolyte composition, hydrodynamic conditions near the membranes, and current density. In order to create selectively permeable ion-exchange membranes, most studies are aimed at modifying their surface. The most widespread is their chemical conversion with polyethyleneimine, which leads to a noticeable decrease in the transfer of divalent ions as compared with monovalent ions both through cationite and anionite membranes [12, 13].

In terms of natural water consumption and wastewater discharge, dyeing and finishing shops occupy one of the leading places in textile enterprises. The specific consumption of natural water and, accordingly, the wastewater in them is from about 70-400 m<sup>3</sup> per ton of product. It has been established that more than 50 types of organic and mineral compounds are present in the wastewater of the dyeing and finishing shops [14]. Depending on the size of the particles contained in the water, pollution is divided into three types (table).

Depending on the class of the dye, the type of material to be painted, and other parameters 5-50% of the initial amount of the dye passes into the wastewater. Maximum allowable concentrations in water are relatively low and range from 0.1-0.0025 mg/l [15].

Classification of textile industry wastewater pollution

Particle size	Pollution form	Pollution Composition	Environmental Impact
Less than 10 <sup>-8</sup> m	True solutions	Cu <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> and etc.	excess MPC and as a result - high toxicity
10 <sup>-8</sup> -10 <sup>-5</sup> m	Colloidal solutions	dyes, synthetic surfactants, detergents	change in organoleptic properties of water, toxicity
More than 10 <sup>-5</sup> m	Coarse impurities	fibrous waste, kaolin, pectin breakdown products, mineral oils	change in the organoleptic properties of water

For the first time [16], the membrane elements of the world's leading manufacturers were experimentally determined using reverse osmosis technology to purify cyanide-containing recycled water from hydrometallurgical production. The Amur Hydrometallurgical Plant is the only enterprise operating in Russia in 2015 that uses autoclave technology for the processing of refractory gold-bearing sulfide ores. The company uses its own reverse osmosis water purification system for repeated reuse in production, to implement the concept of “near-zero liquid runoff”, NZLD. A feature of this hydrometallurgical production is its sensitivity to chloride and cyanide ions in recycled water, which reduce the extraction of precious metals. In a specially set series of experiments, cyanide ion selectivity indices were obtained at high permeate selection coefficients. It was found that all the studied membrane elements show low selectivity of no higher than 65 and 61% for cyanide ion with permeate selection coefficients of 0.6 and 0.7, respectively.

The problem of wastewater treatment of various industries from difficultly oxidized organic compounds is very relevant. Traditional cleaning methods are not always effective, which adversely affects the environmental friendliness of projects. One of the promising methods of wastewater treatment from organic pollution is ozonation. The results of a study of the influence of nature, the concentration of coagulants, flocculants and ozonation on the degree of wastewater treatment at the Ufa Plywood-Tile Plant are presented [17].  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{FeCl}_3$  were used as coagulants, and the most accessible natural active silicic acid (ACC) and synthetic organic polyacrylamide were used as flocculants. Quantitative chemical analysis of the investigated wastewater showed that it is advisable to carry out ozonation using the coagulant  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and the flocculant ACC. At the same time, the degree of purification from phenol reaches  $0.05 \text{ g/dm}^3$ , and COD decreases by 1.8 times.

Real wastewater from chemical and machine-building enterprises contains both organic and inorganic compounds in their component composition, which must be extracted from wastewater due to their value, toxicity and the possibility of secondary use. Metal-containing wastewater contains mainly inorganic salts, and the effluents of chemical plants contain both organic and inorganic components. For example, aniline contained in the effluents of chemical plants along with other compounds is used in the manufacture of dyes and rubbers.

There is a need for research and application of the reverse osmosis separation method for effluents of engineering and chemical enterprises [18].

The widespread use of the reverse osmosis separation process is constrained by the poorly studied mass transfer kinetics and the lack of hardware and technology design for its implementation. An experimental reverse osmosis unit with a single-module roll apparatus and a method for studying specific productivity and retention coefficient through an MGA-95 membrane during the separation of inorganic salt solutions were developed [19]. Experimental studies of specific productivity and retention coefficient through the MGA-95 membrane for

aqueous solutions of zinc, iron, and tin sulfate were carried out. The effect of dissolved inorganic substances on the specific productivity and the retention coefficient through the membranes of OPM-K and MGA-100 in the separation of aqueous aniline-containing solutions was studied.

Membrane barometric separation processes include microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis [3, 20-24], which differ in the size of the recovered particles. Microfiltration retains particles larger than 0.1-1 microns (large colloids, suspensions, bacteria). Working pressure, as a rule, up to 2-3 atm. Ultrafiltration retains particles an order of magnitude smaller – 0.01-0.1 microns, these include colloids, proteins; microbiological pollution of water is reduced by 4-6 orders of magnitude, large organic molecules (with a molecular weight of over 1000 Da) are retained. Nanofiltration effectively retains components of substances with a size of 0.001-0.01 microns, organics with a molecular weight of more than 500 Da. Chroma, organic matter, pesticides, microbiological contaminants, hardness salts, multiply charged ions are removed. Working pressure – from 3 to 20 atm. Reverse osmosis removes all dissolved salts (filter rating 0.0001-0.001 microns), organic matter (with a molecular weight of less than 500 Da). Working pressure is up to 100 atm.

For the purification of solutions from ionic impurities, reverse osmosis and nanofiltration methods are used [25]. Separation by reverse osmosis removes all cations and anions from the water with a close degree of extraction – 98-99%. An effective separation of one and two charge ions does not occur. During nanofiltration, single and doubly charged ions are extracted with significantly different coefficients. For  $\text{Na}^+$ , the selectivity of the membranes is 40-60%, and for  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  – 95-99%, which basically makes it possible to separate them. Previously, the study of such processes was carried out mainly in the field of concentrations close to drinking water. In the promising area of high concentrations of research, very little. Preliminary experimental results show that with an increase in concentration to tens of g/l, a significant change in the selectivity of the membrane for single and doubly charged ions occurs. For some membranes,  $\text{Na}^+$  selectivity can tend to 0 with  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  selectivity reaching 50-80% and even higher for multivalent heavy metal ions. In practice, this makes it possible to isolate valuable components from saline solutions or organize the reverse use of regeneration solutions of ion-exchange filters.

It is well known that one of the decisive factors in the habitability of the ships of the Navy, which directly determines the success of the tasks of the training and combat activities of naval specialists, is water supply. Providing the crew of ships with high-quality fresh drinking water has always been a difficult multi-stage hygiene and technical task.

Desalination of sea water, as the first stage of this task, has long been achieved in the Navy by using mainly desalination plants of the evaporative type. However, this method, despite its effectiveness, has a number of disadvantages. So, when receiving the distillate, a large amount of energy is consumed, for its

further mineralization the operator's manual labor is used, storage of sets of salts and chemicals for the subsequent disinfection of water requires the allocation of additional ship areas. In addition, the production of certain types of these desalination plants has been discontinued, as well as the production of salt kits for the mineralization of distillate. Given the above, the relevance of the search for new ways to solve the problem of supplying ships with quality fresh water has increased.

To improve the water treatment process, a method of desalination of sea water using reverse osmosis plants, which has recently been used on some ships of the civilian fleet, has been proposed. Installations of this type have such advantages as lower energy consumption, full automation of the process, small overall dimensions, the possibility of application in the coastal zone, balanced physico-chemical composition of the desalinated water obtained, its bacteriological safety. However, despite the already begun use of reverse osmosis plants, comprehensive studies of the effect of the consumption of desalinated water with their help on the body were not carried out, which makes it impossible to use them on the ships of the Navy. The preliminary studies [26] allow us to consider the use of reverse osmosis units as a promising area for optimizing the water supply system of the ships of the Navy.

On seagoing vessels, bottled water is used to provide seafarers with high-quality drinking water, but its characteristics deteriorate during long-term storage. In addition, this method is expensive. Recently, the consumption of high-quality water obtained in desalination plants of the membrane type with the "reverse osmosis" effect has increased. This process takes place at the molecular level and relates to nanotechnology. Cleaning is carried out in filters using a thin film membrane. All kinds of impurities are removed from the water, including the main one – sodium chloride salts. Molecules of water and oxygen can freely pass through the pores of the membrane with a size of 0.0001 microns, and the remaining elements of the periodic table - only in a limited amount. So, from sea water with a total salinity of 35 g/l of salts, water with a total salinity of about 0.25 g/l is obtained, which meets the WHO water requirement. Consider [27] the production of environmentally friendly and high-quality drinking water on marine vessels using nanotechnology. A description of the relevant desalination plant is provided.

A number of regions of our country have large reserves of groundwater with a total salinity of 1 to 35 g/l, not used for water supply due to the high content of salts dissolved in water. These waters can become sources of water supply only if they are further desalinated.

When water is desalinated by the reverse osmosis method, sea water is passed through semipermeable membranes under the influence of pressure significantly exceeding the difference between the osmotic pressures of fresh and sea water (for sea water 25-50 atm) [28]. Such membranes are made by the domestic industry from polyamide or cellulose acetate and are available in the form of

hollow fibers or rolls. Small water molecules can freely penetrate through the micropores of these membranes, while larger salt ions and other impurities are retained by the membrane.

Reverse osmosis has been used in our country since the beginning of the 1970s in various technologies for purifying water from impurities, including for desalination of water [17]. Modern industrial reverse osmosis plants include a fine water filter, a reagent preparation system, a high pressure pump, a filter module unit, and a chemical washing unit.

In plants for desalination of salt water by the reverse osmosis method, pipes are made of a porous material lined on the inside with a cellulose acetate film that acts as a semipermeable membrane. The desalination plant consists of many similar pipes laid parallel to each other, through which high-pressure pump (50-100 bar or 5-10 МН/м<sup>2</sup>) is continuously pumped with sea water, and two flows are discharged – desalted (permeate) and water with concentrated salts (concentrate), which merges into stock. The flow of fresh water through the membrane is proportional to the applied external pressure. The maximum pressure is determined by the inherent characteristics of the reverse osmosis membrane. If the pressure is too high, the membrane may burst, become clogged with impurities present in the water, or allow too many dissolved salts to pass through. If the pressure is too low, the process slows down.

Reverse osmosis has significant advantages compared to other methods of desalination: energy costs are relatively small, installations are structurally simple and compact, their work can be easily automated. The reverse osmosis system is controlled in semi-automatic and automatic modes. Precipitation inhibitors are used to reduce the formation of unwanted salt deposits in pipe cavities. To remove salt deposits from the surface of the membranes, a chemical washing system is used; to control the quality of water purification and pH values, flow measuring salinity and pH meters are used. Permeate and concentrate consumption is controlled by flow meters [28, 29].

The 21st century will be characterized by a further exacerbation of the shortage of fresh water on a global scale. It is noted that two-thirds of drinking water is consumed for agricultural activities (for example, for irrigation and cultivation of crops). The problem of desalination of sea and ocean water is also compounded by the fact that the planet's population is growing rapidly (more than 80 million people a year) and by 2025 at least 2 billion people on the planet will systematically experience an acute shortage of fresh water [30]. Of the 30% of fresh water, approximately 70% are frozen in snow, glaciers and permafrost, most of the remaining reserves are in aquifers, from where we pump it out much faster than nature can make up for losses.

A modern technology called reverse osmosis involves passing water through a salt retaining membrane. Although this method requires less energy than distillation, it is still quite expensive and energy-intensive: the manufacture and operation of membranes is associated with high energy and economic costs (desalina-



tion of 1 cubic meter of sea water requires at least 400 kW of electricity and pressure up to 6, 5 MPa – 65 atm). It should not be forgotten that with any type of desalination, a concentrated salt solution will inevitably form, which can be dangerous for the environment and even for the natural reserves of fresh water. It is difficult to get rid of the saline solution, as the salinity of sea or ocean water rises: after cleaning with reverse osmosis, concentrated solutions will be returned back to the sea or ocean, further deepening the desalination methods. Currently, at least  $6 \cdot 10^{10}$  liters of fresh water are produced daily by about 15 thousand desalination plants around the world [30, 31].

Reverse osmosis as a method of water treatment is used, as a rule, in continuous processes. Desalinated water enters the tank made of a corrosion-resistant material (polyethylene, polypropylene, stainless steel). Desalinated water is supplied from the reservoir to the consumer using a pump made of stainless steel (in some cases, after a reverse osmosis installation, a mixed-action filter is installed on the line). Particular advantages of reverse osmosis are its high environmental safety. Neither acid nor alkali are used here, which drastically reduces the load on wastewater and improves production safety. Examples of the practical application of the method: Drinking water obtained from sea and brackish water – Cooling water – Air purifiers – Feed water for boilers – Humidifiers – Sterilizers [32].

Membrane separation on reverse osmosis or nanofiltration membranes is widely used in everyday life and technology. However, the theory of such a separation is still much unclear and systematic theoretical and experimental studies are required. The diffusion of alkali metal and ammonium chlorides through an OPMN – KMZ composite nanofiltration membrane depending on the electrolyte concentration on both sides of the membrane was studied [33]. A model is proposed for calculating the diffusion coefficients, taking into account the change in the electrolyte concentration in the selective pores of the film. The diffusion coefficients are calculated in the framework of the proposed model and using the Fick equation. The influence of the orientation of the membrane with respect to the diffusion flux on the diffusion coefficients of salts is analyzed.

The solution to the problem of environmental pollution by heavy metal compounds is possible on the basis of a radical change in existing approaches to wastewater treatment systems, as well as in the creation of local block-modular systems based on the latest achievements of science and technology in this field. Improving the water supply and sanitation systems of galvanic production is associated with an increase in the effluent treatment efficiency while ensuring the flexibility and reliability of such systems that exclude environmental pollution.

In the process of plating, the bulk of the water falls on washing operations (about 95-98%). It is advisable to return the water from the washing baths after cleaning to the process. The difficulty here lies in the fact that traditional methods of treating such waters require either the use of reagents or the use of sophisticated expensive equipment, for example, ion-exchange or adsorption units and are associated with high energy costs [34]. The disadvantage of reagent methods is

the irretrievable loss of valuable components with precipitation. In addition, precipitation is usually carried out by lime, which is why purified water contains a large amount of calcium salts, which makes it difficult to use it in the circulating water supply [35].

Unlike traditional methods, membrane methods look more advantageous and have a number of advantages: compact equipment, simplicity of devices and the ability to increase capacities due to the modular design of the equipment, fairly low energy consumption, full automation of processing and water quality control. However, it should be noted that reverse osmosis membranes require preliminary treatment of water, which consists in the removal of suspended particles, dissolved iron and neutralization of oxidizing agents. The disadvantages include relatively low productivity, increased pressure in the system, which necessitates special equipment seals and the phenomenon of concentration polarization, which leads to a decrease in productivity, degree of separation, and membrane life [34, 35]. The creation of closed water circulation in galvanic production is the most appropriate solution. In this case, as a result of purification of polluted waters, concentrated liquid wastes are formed that are suitable for the further extraction of valuable components. There are several options for organizing drainless galvanic production. Some of them suggest the presence of several non-flowing trap baths, in which the loss of water from evaporation is replenished in the last bath part along the movement. Other methods are based on the use of combined wetting of parts over a working bath, followed by immersion in a trap. Known methods of using water-air and air blowing parts above a plating bath, as a result of which it is possible to reduce the flow rate of wash water several times [36]. Analysis of the state of wastewater treatment in galvanic plants allows us to conclude that the creation of a closed cycle for water and recoverable components is possible using the reverse osmosis method.

The widespread introduction of reverse osmosis is associated with objective difficulties, the main of which are: the creation of highly selective membranes resistant to aggressive fluids; the manufacture of compact reverse osmosis modules that would allow a small volume to concentrate a large area of the membranes; lack of comparative technical and economic tests of various reverse osmosis apparatus as applied to specific tasks of wastewater treatment; lack of recommendations on the optimal areas of application of reverse osmosis apparatus in technological processes of wastewater treatment [34-36]. The solution to these issues is based on comprehensive studies to determine the necessary parameters of the reverse osmotic separation.

The possibility of using the reverse osmosis process for the treatment of wash water containing heavy metal salts was considered [36]. The dependences of the influence of the working pressure on the solution on the separation selectivity are investigated. Based on the obtained dependences, a technology for cleaning the wash water of the galvanic section is proposed.

The most "significant" problem in the operation of reverse osmosis systems is the formation of various deposits on the membranes: primarily calcium carbo-

nate, as well as calcium sulfate, iron hydroxide, colloidal and organic substances. The problem of operating reverse osmosis plants is solved with the simultaneous use of two types of reagents:

- by dosing inhibitors (antiscalants) into the source water. Their role is to slow down the rate of precipitation of carbonate and calcium sulfate;

- using regular chemical washes to dissolve and remove precipitates of calcium carbonate, iron hydroxide, colloidal and bacterial deposits.

Both industrial and laboratory experience has been accumulated in assessing the effectiveness of inhibitors. The properties of inhibitors – various substances capable of an inhibitory effect – were revealed, and the ways of their synthesis and production were outlined [37].

The first reverse osmosis plant in the energy sector of the Russian Federation for the preparation of additional boiler water was put into operation at the Zuevskaya experimental VTI CHPP exactly 20 years ago. The appearance in the energy sector of a new technology for desalination of water, which practically does not require the consumption of reagents and does not pollute the environment, eliminates phase transitions, is relatively simple to manufacture and operate, has caused general interest and hope for a radical improvement in the environmental performance of water treatment plants in power plants.

Twenty years ago, the traditional schemes of water treatment plants based on the use of parallel-flow ion-exchange filters and, sometimes, energy evaporators, were characterized by specific consumption of sulfuric acid in the range of 2.2-3.7 g-equiv/g-equivalent of sorbed cations, caustic soda in the range of 2.5-3.5 g-equiv/g-equivalent of sorbed anions, sodium chloride in the range of 3.0-4.0 g-equivalent/g-equivalent of sorbed cations of hardness. Environmental and economic problems caused by large overruns of reagents for the regeneration of ion-exchange materials were aggravated by the huge production volumes of demineralized and softened water at domestic power plants. The total capacity of desalination water treatment plants for feeding power boilers was 50 thousand cubic meters per hour, and for feeding the heating system over 100 thousand cubic meters per hour. As a result of a combination of technical imperfection of the water treatment equipment used and the enormous volumes of water production, the total salt discharge from the water treatment plants of power plants amounted to 1.5-2.0 million tons per year [38].

A comparative characteristic of various water treatment methods is carried out [39]. High efficiency of membrane cleaning technologies is emphasized, especially in terms of reducing environmental pollution.

Of the methods of desalination of sea water, the most common are thermal and reverse osmosis methods. The operating experience of thermal desalination plants shows that a significant proportion of operating costs (~ 60%) is accounted for by the thermal component. This circumstance, together with the increase in fuel prices and a decrease in its resources, puts forward the tasks of using secondary energy resources (SER) for the thermal desalination (TD) of sea waters. In

the energy sector, emissions of the combustion products of gas turbines, power boilers, and cooling systems of power equipment are of practical interest as SER. The low energy intensity characteristic of the reverse osmosis desalination (OD) method stimulates the development of energy-saving technologies based on a rational combination of OD and TD methods [40].

The technological aspects of combined desalination of sea water based on the methods of reverse osmosis and thermal distillation using SER were studied [40].

Currently, reverse osmosis occupies a leading place in desalting natural waters, it removes ion exchange, evaporation, electrodes, etc. This is due to a number of advantages: low energy consumption, minimal amount of reagents used, relatively low operating costs, and ease of maintenance. However, along with the advantages listed above, which are the basis of reverse osmosis, there are also significant disadvantages: a large number of concentrations are required that must be used, mandatory preliminary preparation of water is required for objective studies in order to fully determine weighty substances, which cannot exceed the cost of capital the cost of the symbol itself [41].

The technology [42] for deep desalination of water with reverse osmosis treatment at the second stage with a degree of conversion of up to 90% was considered. To determine the likelihood of salts precipitating on the membrane, it is proposed to use preliminary ion-exchange softening, the regeneration solution is ready for conversion into a reverse osmosis concentration, which contains sodium ions. All this together allows you to increase the amount of permeate and significantly reduce the amount of concentrated wastewater.

To obtain drinking water in the practice of water and wastewater treatment, coagulation with a low consumption of coagulant is traditionally used, followed by settling or filtering on pressureless filters. Chlorine-based oxidizing agents are traditionally used to disinfect water. But in the case of severe contamination with suspended particles, pesticides, viruses of high color and hardness, such treatment does not allow to obtain water corresponding to Sanitary regulations 2.1.4.559-96. In the territory of the Russian Federation, two main classes of water have been identified, which cause difficulties in processing with the aim of obtaining drinking water. The first class includes water from surface sources contaminated with natural technogenic organic impurities. These impurities reduce the organoleptic characteristics of water. In the case of treatment of these waters with strong oxidizing agents (chlorine, ozone), the formation of secondary organic impurities is possible, the maximum permissible concentration of which is extremely low. In some cases, these impurities have carcinogenic properties. The second class of waters includes waters from artesian springs with high salinity. The high mineralization of these waters is caused by the presence of a large number of hardness ions and sulfates, the concentration of which is significantly higher than Sanitary regulations 2.1.4.559-96. Long-term use of such water leads to serious illness. The rapid growth in the importance of membrane technologies based on nanofiltration in the field of drinking water purification and related areas is due to the challenges facing humanity today on a global scale:

- providing the population with drinking water, the quality of which meets the requirements of Sanitary regulations 2.1.4.559-96;
- reduction of natural water consumption due to processing and reuse of generated liquid wastewater;
- minimization of both the volume of liquid effluents arising in the course of economic activity, and the amount of salts discharged into the environment [43].

Ion-exchange membrane materials have come a long way since its inception and the first applications in water treatment in the early 50s. Kazakhstani scientists have made and continue to make a significant contribution to this process [44, 45]. New technical capabilities that have appeared today allow you to penetrate deeper into the structure of ion-exchange materials, to better understand the relationship of the structure with various properties and to find effective ways to improve these materials. The use of hybrid technologies combining baro-, electro-membrane, and other processes leads to highly efficient, environmentally friendly and economical productions, where it is possible to carry out closed cycles both in water and in dissolved substances. Today, without membranes, not only production associated with separation processes is unthinkable, but also alternative energy. As the director of Osmonics (USA) D. Paulson said: “The possibilities of using membranes are so great that they are only restrained by our imagination”.

*This work performed on the grant of the Committee of Science of the Ministry Education and Science of the Republic of Kazakhstan № AP05131439 on the theme «Synthesis and modification of nanostructured ion-exchange membranes and the creation on their basis of innovative water treatment systems».*

## REFERENCES

- [1] Gafurov N.M., Kuvshinov N.E. General information about the membrane technology of water purification // International scientific journal "Innovation Science". 2016. N 4. P. 65-66.
- [2] Orlov N.S. Industrial application of membrane processes. M.: RCTU D.I. Mendeleev, 2007. 320 p.
- [3] Ryabchikov B.E. Modern methods of preparing water for industrial and domestic use. M.: “DeLi Print”, 2004. 328 p.
- [4] Mosin O.V. Baromembrane processes and apparatus for water treatment // Plumbing, heating, air conditioning. 2013. N 2(134). P. 34-42.
- [5] Zazhigaeva K.V., Tkachenko D.O. The principle of reverse osmosis // New science: problems and prospects. 2016. N 7-1(91). P. 11-13.
- [6] Zakharov S.L., Efremov A.V. Investigation of the selective porosity of membranes with a rigid structure // Chemistry and Chemical Technology. 2011. Vol. 54, Issue 9. P. 112-113.
- [7] Omarova K.I., Musabekov K.B., Adilbekova A.O. Modification of Macroporous Membranes by Associations of Synthetic Polyelectrolytes and Surfactants // Bulletin of the NAS of the Republic of Kazakhstan. Ser. Chem. and technol. 2016. N. 2. P. 57-62.
- [8] Ming-Ming Li, Shan-Jing Yao. Preparation of polyelectrolyte complex membranes based on sodium cellulose sulfate and poly(dimethyldiallylammonium chloride) and its permeability properties // J. Appl. Polym. Sci. 2009. Vol. 112, N 1. P. 402-409.
- [9] Peinetti A.S., De Leo L.P., Gonzalez G.A., Battaglini F. A polyelectrolyte-surfactant complex as support layer for membrane functionalization // J. Colloid InterfaceSci. 2012. Vol. 386, N 1. P. 44-50.

- [10] Dubyaga V.P., Nameless I.B. Nanotechnology and membranes // Crete. technologies. Membranes 2005. N. 3. P. 11-16.
- [11] Kolzunova L.G. Baromembrane separation processes: tasks and problems // Vestnik FEB RAS. 2006. N 5. P. 65-76.
- [12] Kolzunova L.G., Greben V.P., Karpenko M.A., Rodzik I.G. Membrane separation methods and new membranes for these processes // Vestnik FEB RAS. 2009. N 2. P. 13-17.
- [13] Amara M., Kerdjoudj H. A modified anion-exchange membrane applied to purification of effluent containing different anions. Pre-treatment before desalination // Desalination. 2007. Vol. 206, N 1/3. P. 205-209.
- [14] Tregubova A.A., Derbisher E.V., Vedenina N.V., Ovdienko E.N., Derbisher V.E. Modern environmental problems of textile technology // Modern high technology. 2007. N 10. P. 92-93.
- [15] Abdullin I.Sh., Nefedyev E.S., Ibragimov R.G., Paroshin V.V., Zaitseva O.V. Waste-water treatment of textile enterprises based on modified composite membranes // Bulletin of Kazan. technol. univ. Applied Chemistry and Chemical Technology. 2013. N 3. P. 22-27.
- [16] Dolotov A.S., Grigoryev K.A., Kovalev V.N., Kaplan S.F. Features of the purification of industrial waters containing cyanide ion by the reverse osmosis method // Izvestiya SPbGTI. 2015. N 32(58). P. 95-98.
- [17] Yagafarova G.G., Aminova A.F., Sukhareva I.A., Khangildina A.R., Khangildin R.I. Development of a method for treating wastewater from difficultly oxidized organic compounds // Water: chemistry and ecology. 2016. N 1. P. 24-29.
- [18] Mamontov V.V., Redin D.Yu., Lazarev K.S., Golovashin V.L. The study of the retention coefficient and specific productivity in the process of reverse osmosis treatment of industrial water // Chemistry and Chem. technol. 2007. Vol. 50, N 9. P. 18-20.
- [19] Lazarev K.S., Kovalev S.V., Arzamastsev A.A. Studies of the kinetic coefficients of reverse osmosis separation of solutions on membranes MGA-95, MGA-100 and OPM-K // Vestnik TSTU. 2011. Vol. 17, N 3. P. 726-734.
- [20] Kocharov R.G. Theoretical Foundations of reverse osmosis (study guide). M.: RCTU D.I. Mendeleev, 2007. 132 p.
- [21] Reverse Osmosis and Nanofiltration (M46), Second Edition, Softbound: American Water Works Association. 2007. 226 p.
- [22] Kocharov R.G., Kagramanov G.G. Calculation of membrane separation of liquid mixtures. M.: RCTU D.I. Mendeleev, 2007. 188 p.
- [23] Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Sastre A.M. Handbook of membrane separations. Francis: Taylor, 2009. 1184 p.
- [24] Noble R.D., S. Stern A., Membrane separations technology, Principles and Applications. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. 716 p.
- [25] [http://www.mediana-filter.ru/ion\\_nanofiltration.html](http://www.mediana-filter.ru/ion_nanofiltration.html)
- [26] Groshilin S.M., Ermolenko T.V., Kolesaev A.V., Ivanov A.O., Belyaev V.F., Voronov V.V., Sklyarov V.N. Prospects for the use of reverse osmosis systems for water supply of the ships of the Navy // Military Medical Journal. 2009. N 5. P. 80-81.
- [27] Braznovsky V.K. Obtaining environmentally friendly drinking water on marine vessels using nanotechnology // Bulletin of the Baltic Federal University. I. Kant. 2013. N 1. P. 21-25.
- [28] Mosin O.V. Desalination plants // Plumbing, heating, air conditioning. 2012. N 1(121). P. 20-24.
- [29] Svitsov A.A. Introduction to membrane technology. M.: "DeLi print", 2006. 170 p.
- [30] Tanganov B.B., Baldanova D.M., Baldanov M.M. Characteristics of hydrated nanoparticles (hydration numbers, masses and sizes) // Mater. XV Int. scientific and practical. conf. "Natural and Intellectual Resources of Siberia" (Sibresurs-15-2009). Irkutsk, 2009. P. 95-98.
- [31] Tanganov B.B. Sea water and the problem of its desalination // Modern high technology. 2010. N 7. P. 90-92.
- [32] Kamaldinova O.S., Bugranova I.E., Bikazakova G.M. Desalination of water by reverse osmosis // Scientific. West technol. Inst. – branch of FSBEI HPE "Ulyanovsk State Agricultural Academy named after P.A. Stolypin". 2013. N 12. P. 179-183.

[33] Sobolev V.D., Oparin E.A., Sabbatovsky K.G. Study of the diffusion of alkali metal and ammonium chlorides through a nanofiltration membrane with a selective layer // Coll. Journal. 2010. Vol. 72, N 5. P. 676-682.

[34] Timonin A.S. Environmental Engineering Handbook. T.2. Kaluga: Publishing house of scientific literature N.F. Bochkareva, 2003. 884 p.

[35] Rodionov A.I., Klushin V.N., Sister V.G. Technological processes of environmental safety. 3rd ed., revised. and add. Kaluga: Publishing house of scientific. lit. N.F. Bochkareva, 2000. 800 p.

[36] Somin V.A., Komarova L.F. Studies of the selective properties of membranes for water purification from heavy metal ions // Bulletin of higher educational institutions. Series: Chem. andchem. technol. 2009. Vol. 52, N 2. P. 138-141.

[37] Pervov A.G., Rudakova G.Ya. Program for the technological calculation of reverse osmosis and nanofiltration systems using service reagents of the aminate series // Energy Saving and Water Treatment. 2008. N 1(51). P. 17-20.

[38] Malakhov I.A., Askernia A.A., Borovkova I.I., Malakhov G.I., Rogovoy V.A., Lebedev V.Yu., Velichkina N.N. The technology of deep desalination of additional water at thermal power plants with waste water disposal // Thermal Engineering. 2006. N 8. P. 14-16.

[39] Yurchevsky E.B., Pervov A.G., Pichugina M.A. The use of reverse osmosis water desalination technology in the energy sector - 20 years // Energy conservation and water treatment. 2009. N 5(61). P. 2-8.

[40] Agamaliyev M.M. The technology of combined desalination of sea water using secondary energy resources // Energy conservation and water treatment. 2007. N 4(48). P. 14-16.

[41] Desyatov A.V., Baranov A.E., Baranov E.A., Kakurkin N.P., Kazantseva N.N., Aseev A.V. Experience in using membrane technology for the purification and desalination of water. M.: ANO "Chemistry", 2008. 240 p.

[42] Desyatov A.V., Baranov A.E., Kazantseva N.N., Erokhin M.A., Muravyev I.V. Technology of deep desalination of water // Water: chemistry and ecology. 2009. N 5. P. 8-14.

[43] Gromov S.L. Critical parameters of reverse osmosis and countercurrent ion exchange // Energy conservation and water treatment. 2004. N 5. P. 13-14.

[44] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Khakimbolatova K.Kh. Membranes and membrane technologies. Almaty, 2017. 260 p.

[45] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Melnikov E.A. Status and prospects of the global oil refining industry. Almaty, 2019. 562 p.

## Резюме

*Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, Б. Е. Бегенова, К. Х. Хакимболатова*

### УЛЬТРА-, МИКРОФИЛЬТРАЦИЯҒА ЖӘНЕ КЕРІОСМОСҚА АРНАЛҒАН ЖАРТЫЛАЙ ӨТКІЗГІШ МЕМБРАНАЛАР

Қазіргі таңда қалдықсыз экологиялық таза технологиялардың басты құрамдас бөлігі ретінде саналатын жартылай өткізгіш синтетикалық мембраналарды синтездеу және қолдану саласындағы теориялық және эксперименттік зерттеулердің нәтижелері қорытыланды. Баромембранды процестер – кері осмос, ультра және микрофилтрация үшін оларды алу тәсілдері қарастырылды. Полимерлеу немесе әртүрлі мономерлерді поликонденсациялау және дайын мембраналардың химиялық модификациясы әдістерімен синтезделген жартылай өткізгіш полимерлі мембраналардың пайда болу механизмі мен кинетикасының ерекшеліктері талқыланды. Олардың селективті өткізгіштігін, физика-механикалық және электрохимиялық қасиеттерін арттыру бойынша зерттеу нәтижелері алынды.

Су дайындаудың өзекті проблемаларын шешу үшін оларды практикалық қолданудың перспективалы бағыттары анықталды, құнды компоненттерді ала отырып, өнеркәсіптік өндіріс ағындарын қайта өңдеу, жоғары қысым мен масса алмасу қарқынды режимдері кезінде газ және сұйық қоспаларды бөлу.

**Түйін сөздер:** мембрана, фильтрация, баромембраналы процесс, кері осмос, кеуек.

### Резюме

*Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, Б. Е. Бегенова, К. Х. Хақимболатова*

#### ПОЛУПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ УЛЬТРА-, МИКРОФИЛЬТРАЦИИ И ОБРАТНОГО ОСМОСА

Обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований в области синтеза и применения полупроницаемых синтетических мембран, как главной составляющей современных безотходных экологически чистых технологий. Рассмотрены способы их получения для баромембранных процессов – обратный осмос, ультра- и микрофильтрации. Обсуждены особенности кинетики и механизма образования полупроницаемых полимерных мембран различных типов, синтезированных методами полимеризации или поликонденсации различных мономеров и химической модификацией готовых мембран. Представлены результаты исследований по повышению их селективной проницаемости, физико-механических и электрохимических свойств.

Определены перспективные направления их практического применения для решения актуальных проблем водоподготовки, переработки стоков промышленных производств с извлечением ценных компонентов, разделения газовых и жидких смесей при высоких давлениях и интенсивных режимах массопереноса.

**Ключевые слова:** мембрана, фильтрация, баромембранный процесс, обратный осмос, поры.



*E. O. BATYRBKOV, M. B. UMERZAKOVA*

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

## **IMMOBILIZATION OF TILOZINE ON ALGINATE MICROPARTICLES**

**Abstract.** The immobilization of antibacterial drug tilozine on the alginate microparticles has been carried out. The dynamic of drug release from polymeric microparticles was investigated. The possibility of the use of alginate spherogels for the development of polymeric drug delivery systems with prolonged release of tilozine is shown.

**Key words:** immobilization, tilozine, alginate, microparticles, drug, release.

**Introduction.** One of the actual problems of modern chemistry and technology is the development of new polymer materials, intended for immobilization of different compounds. Immobilized materials are widely used in different branches of science and technique, biotechnology, chromatography, biochemical diagnostics, clinical medicine. On the basis of immobilized preparations sensitive electrochemical sensors, materials for internal organs, artificial biocatalysts, stable medicinal forms of hormones, steroids, vitamins, enzymes, antibiotics have been developed [1].

Among polymeric carriers, applied in pharmaceutical practice with the purposes of immobilization the alginic acid and its derivatives are of particular interest. These polymers are practically harmless, hydrophobic, able to form viscous water solutions and pastes, possess homogenizing, loosening and emulsifying properties. Alginic acid presents a polysaccharide, obtained from seaweed (*laminaria*) and consisting of repeated links of  $\beta$ -D-mannuronic and  $\alpha$ -L-guluronic acids, interconnected with glucosidic bonds [2].

Alginic acid and its sodium and potassium salts have already found a wide application in pharmaceutical practice as loosening and binding remedies upon the production of tablets and preparation of ointments and pastes. In the presence of two-valency cations alginic acid forms gels, built from guluronic acid with the participation of a cation. A strong structure of alginate gel and big sizes of pores allow one to easily immobilize large quantities of different physiologically active compounds, proteins, enzymes and even cells [3-7].

The purpose of present work is development of polymeric medicinal forms with the prolonged action by immobilization of the antibacterial drug tilozine on alginate microparticles.

### **EXPERIMENTAL PART**

The antibacterial drug tilozine was used pharmaceutical grade. Sodium alginate, molecular weight 75-100 000 from *Macrocystis pyrifera* were purchased from Sigma Chemicals, USA.

Microparticles were obtained in the following way: at the first stage a solution of drug in 2,5% solution of sodium alginate was prepared, then obtained solution was filtered and syringed dropwise into a mixed solution of chitosan in 0,1 M of calcium chloride, at a constant dropping rate of 1,0 ml/min. The obtained modified microparticles of calcium alginate were treated by the solution of calcium chloride for 30 min, washed with distilled water and physiological solution. As a result gel microparticles of calcium alginate were obtained, containing immobilized drug and a surface layer of chitosan [8].

Thickness of a microparticles coating was determined with the help of a light optic microscope of the mark «Leica Eclipse TE300». Samples of alginate microparticles were preliminary frozen in liquid nitrogen and cross-cut with a scalpel just before measuring. Electronic absorption spectra of drugs in the field of 350–800 nm were detected on a spectrophotometer Jasco UV/VIS 7850 (Japan) in glass cuvettes with the thickness of 10 mm at 37°C.

The release of drug was studied under conditions *in vitro* at 37°C. With this purpose a definite quantity of alginate particles was placed in a metallic basket, immersed in 300 ml of physiological solutions at pH 7,1. A constant rate of mixing of the released medium was ensured with the help of a magnetic mixer. After definite time intervals 2 ml of the solution was selected for the determination of the content of drug with the help of the visible or ultraviolet spectroscopy. Release of drug was controlled each minute for the first 10 minutes, each 2 min for the following 100 minutes.

## RESULTS AND DISCUSSION

Alginic acid in the presence of divalent cations such as calcium ions forms gels as result from specific and strong interaction between cation and guluronic acid residues. At formation of alginate gels the dominant role play blocks of guluronic acids where everyone calcium cation coordinates with 10 oxygen atoms of four residues of L-guluronate. Thus a polymeric chain get the original cellular-extended form in which each cell has a certain orientation of atoms of oxygen to calcium ions, forming conformation-correct links. The model of this coordination is popularly known as the «eggs in box». The scheme of coordination of calcium ion with blocks of guluronic acids at formation of «eggs in box» model in alginate gels is presented in figure 1.

One of the effective antibacterial drugs widely used at veterinary is tilozine. However along with many advantages this drug possesses short-term pharmaceutical action. Therefore in the given work the researches for development of new drug delivery system based by immobilization of tilozine on alginate microparticles are conducted.

With the purpose of prevention of destruction and erosion of calcium alginate microparticles their surface modification by a natural polymer chitosan has been carried out. An influence of the concentration of a polymer and the time of modification upon thickness of a surface layer of alginate gels has been studied.

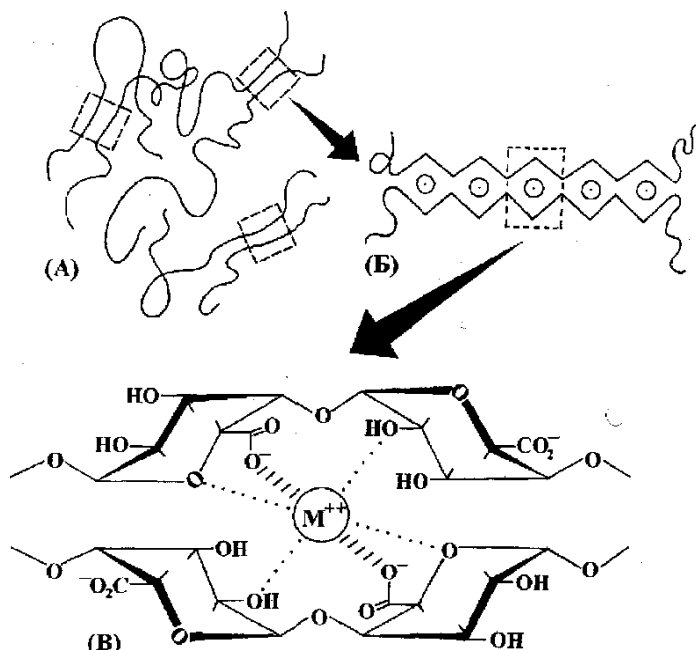


Figure 1 – Scheme of calcium ion coordination of the «egg box model» in alginate gel

For the determination of surface thickness a red congo dye has been used, able to form a complex with chitosan. It has been established that with an increase in the concentration of a polymer from 0,3 up to 1,5 mass % thickness of the modified layer increases from 5 up to 60 micron, and an increase of the time of gel exposition in a 2,5% solution of chitosan from 30 min to 24 h results in an increase in thickness of a layer from 5 up to 20 micron respectively. However, upon the exposition of microparticles a strong compression of an alginate sphere has been observed, stipulated by osmotic pressure of a polymer solution, resulting in the forcing out of water molecules from alginate microparticles. The conducted studies have made it possible to determine an optimal duration of modification of a surface layer of calcium alginate gel microparticles.

Calcium-alginate gel microparticles had a perfect spherical shape with regular smooth surfaces suitable for drug immobilization. Scanning electron micrographs of air dried alginate microparticles were illustrated in figure 2. Apparently from drawing the microparticle has the correct spherical form in diameter 400-600 microns, the surface of microparticles has friable fibrous structure. The surface morphology of Ca-Alg microparticles improved by increasing alginate concentration whereas increasing alginate concentration above 3% made preparation of the beads difficult.

The presence of aminogroup in the structure of chitosan, and of carboxylic group in the structure of alginic acid testifies to possibility of their interaction in solution due to electrostatic forces. That is why upon the obtaining of a modified



Figure 2 – SEM micrographs of the tilozine-loaded alginate microparticles

cover of alginate microparticles a formation of the polyelectrolyte complex between chitosan polycation and alginate polyanion. The interaction between sodium alginate and chitosan in solution has been studied with the help of conductometric and turbidimetric titration. It has been shown that upon the gradual addition of a sodium alginate solution to chitosan solution the decrease in electroconductivity and running of the solution takes place, accompanied by turbidity of the system. At the ratio of alginate:chitosan, equal to 1:1 a formation of insoluble precipitate is observed, which testifies to the formation of polyelectrolytic complex between the components. Upon the further addition of an alginate solution a precipitate dissolves and the characteristics of electroconductivity and running increase.

The composition of the polycomplex depends on pH of the medium. With low pH values a non-stoichiometric complex, enriched by the links of alginic acid, is formed. In the neutral medium with pH of 7,2 aminogroups of chitosan are mainly in the non-ionized state and possess form of compact tuber, and sodium alginate macrochain is in the unfolded state. In the given case carboxylate anions interact only with the available protonated aminogroups of chitosan, located on the surface of chitosan tubers, and the formed polycomplex is enriched by the links of a polybase. In a weakly acidic medium with pH of 4,8 the formation of polyelectrolyte complex of an equimolar composition takes place, which is testified by wider range of minimum value of running through of a solution with the content of alginate of 40–60 %.

One of the most important characteristics of macromolecular therapeutic systems is a program of drug release to the organism. Figure 3 presents kinetics of

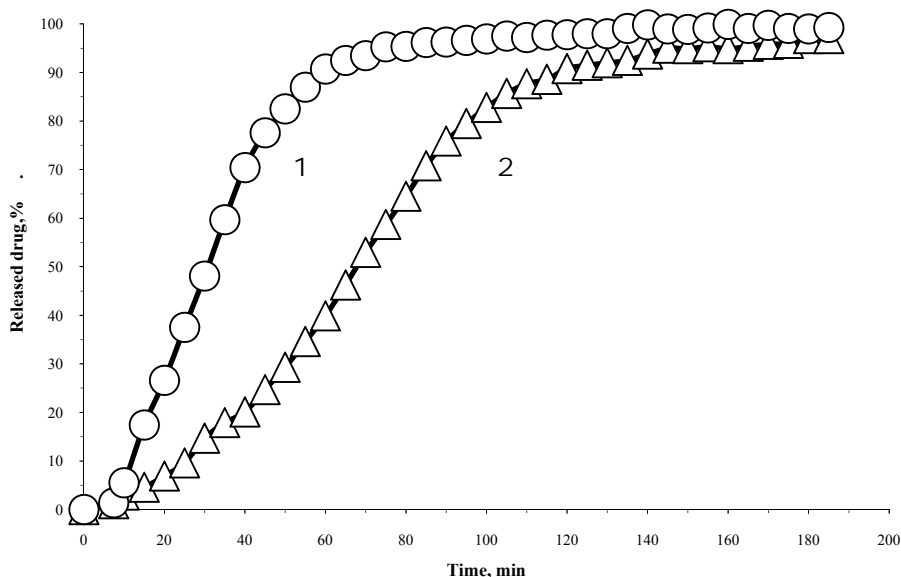


Figure 3 – Kinetics of tilozine release from the modified alginate gel microparticles into a physiological solution with different thickness of a chitosan coating:  
1 – 50 μm; 2 – 100 μm

tilozine release from the modified alginate gel particles into a physiological solution with different thickness of a chitosan coating. It has been shown that with an increase in thickness of a cover the release of drug decreases significantly. Thus, in the absence of a chitosan coating tilozine diffuses from microparticles practically by 95–100% for 40–50 min. Upon the use of alginate particles with the coating thickness of 50 and 100 μm the same quantity of the preparation is released for 180 and 240 min respectively. Maximal thickness of a chitosan coating provides a diffusion of the tilozine by 50–60% for 240–250 min. Noteworthy is the presence of an induction period of 10–20 min, when no release of the drug from the modified microparticles is observed. This time interval seems to be necessary for the passing of tilozine molecules through a layer of a chitosan cover, followed by a diffusion into the volume of the solution. After alginate microparticles are in the physiological solution for 4 hours, their complete destruction is observed, stipulated by the substitution of calcium ions for sodium ions.

Thus, the possibility of the regulation of the rate of drug release from the modified alginate particles by way of alternation of thickness of the chitosan coating has been shown. The use of such systems makes it possible to developed the constructions with a regulated and controlled delivery of drugs to the organism in accordance with the pre-set time program.

*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] Dumitriu S. Polysaccharides as Biomaterials // Polymeric Biomaterials. Second Edition / Ed. Dumitriu S. Marcel Dekker Inc.: N.Y., 2002. P. 1-51.
- [2] Sime W.J. Alginates // Food Gels. Ed. Harris P. Elsevier: London. 1989. P. 53-79.
- [3] Kikuchi A., Kawabuchi M., Sugihara M., Sakurai Y., Okano T. Pulsed dextran release from calcium-alginate gel beads // Journ. Control. Rel. 1997. Vol. 47. P. 21-29.
- [4] Aslasni P., Kennedy R. Effect of gel forming and solvent on paracetamol release from alginate gel beads // Journal of microencapsulation. 1999. N 5. P. 601-614.
- [5] Zhao Q., Han B., Wang Z., Gao C. Hollow chitosan-alginate multilayer microcapsules as drug delivery vehicle: doxorubicin loading and in vitro and in vivo studies // Nanomedicine. 1999. N 3. P. 63-74.
- [6] Iskakov R., Bатырбеков E., Zhubanov B. Immobilization of Analgetic AB-101 into Calcium Alginate Gels // Eurasian Chem-Technol J. 2002. N 4. P. 293-295.
- [7] Zhubanov B.A., Bатырбеков E.O., Iskakov R.M., Tleumukhambetova A.N. Controlled release of antibacterial drug from microparticles based on alginate gel // Intern. Conference «Theoretical Aspects of Polymeric Nanostructures Formation». Book of Abstracts. Tashkent, 2004. P. 47-48.
- [8] Bатырбеков E.O., Ismailova A.B., Baiyrkhanova A.O. Immobilization of fluorouracil on alginate microparticles // «Kahak» Review. 2014. N 3(46). P. 43-46.

#### Резюме

*Е. О. Батырбеков, М. Б. Өмерзакова*

#### АЛЬГИНАТ МИКРОБӨЛШЕКТЕРІНЕ ТИЛОЗИН ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАУ

Альгинатты гелінің микробөлшектеріне бактерияға қарсы дәрі тилозин препаратын иммобилизациялау жүргізілді. Полимерлі микробөлшектерден дәрілік препараттарын босатылу динамикасы зерттелді. Альгинат сферогельдерін тилозиннің ұзақ әсерлі босату жүйесін жасауға қолдану мүмкіндігі корсетілген.

**Түйін сөздер:** иммобилизациялау, тилозин, альгинат, микробөлшектер, дәрілік босатылу.

#### Резюме

*Е. О. Батырбеков, М. Б. Умерзакова*

#### ИММОБИЛИЗИЦИЯ ТИЛОЗИНА НА АЛЬГИНАТНЫХ МИКРОЧАСТИЦАХ

Проведена иммобилизация антибактериального препарата тилозина на альгинатных микрочастицах. Исследована динамика высвобождения лекарственного вещества из полимерных микрочастиц. Показана возможность использования сферогелей альгината для создания систем с пролонгированным высвобождением тилозина.

**Ключевые слова:** иммобилизация, тилозин, альгинат, микрочастицы, высвобождение лекарства.

YE. S. SYCHEVA<sup>1</sup>, M. S. MUKANOVA<sup>1</sup>,  
ZH. A. RAKHIMBEKOV<sup>1</sup>, V. K. YU<sup>1</sup>, G. S. MUKANOVA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan,

<sup>2</sup>Institute of Botany and Phytointroduction CS MES RK, Almaty, Republic of Kazakhstan

## SYNTHESIS AND ROOT-FORMING ACTIVITY OF DITHIOCARBAMATES BASED ON THE 2-(METHYLAMINO)ETHANOL AND QUINOLINE-8-OL

**Abstract.** New biologically active potassium and sodium dithiocarbamates were synthesized by the interaction of 2-(methylamino)ethanol and quinoline-8-ol with carbon disulfide in the presence of solutions alkali in ethanol at room temperature. As a result of the reaction sodium 2-hydroxyethyl(methyl)carbamodithioate (70%) and potassium O-quinolin-8-yl-carbonodithioate 2 (86%) were obtained. The structure of the synthesized compounds was established based by the data of elemental analysis, IR and NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) spectroscopic data. Field tests showed that the treatment of seedlings with dithiocarbamates activates the formation of the root system and shoots in comparison with the control group. The most effective was potassium O-quinolin-8-yl-carbonodithioate, which at a concentration 0.01% obtained profound results in terms of root length about – 8 cm, the average number of formed shoots – 1,6, and an average length of the shoots at 1,4 cm.

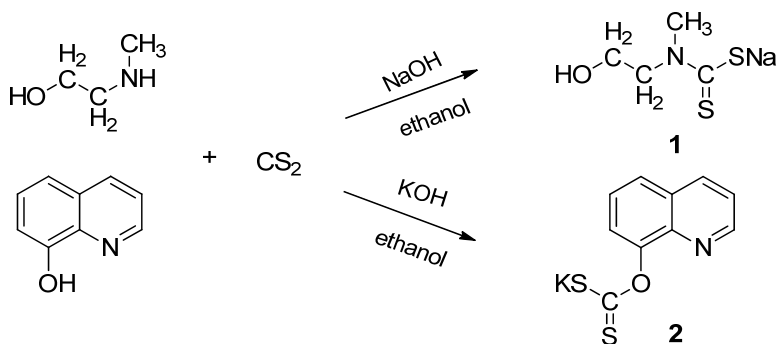
**Keywords:** 2-(methylamino)ethanol, quinoline-8-ol, carbon disulfide, dithiocarbamates, NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) spectroscopy, root-forming activity.

Dithiocarbamates and their derivatives are known as compounds, possessing antimicrobial, anti-inflammatory, flotation, herbicidal and fungicidal activity [1-4]. At the A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences over the past ten years, have been conducted studies on the synthesis of new derivatives of dithiocarbamates and on the search among them of new biologically active compounds. Previously, among the synthesized dithiocarbamate derivatives that we synthesized, substances with flotation and growth-stimulating activity were identified [5, 6].

In continuation of our research, we synthesized dithiocarbamates based on 2-(methylamino)ethanol and quinoline-8-ol, which have root-forming activity [7,8]. Potassium and sodium dithiocarbamates were synthesized by reacting 2-(methylamino)ethanol and quinoline-8-ol with carbon disulfide in the presence of alkali in ethyl alcohol at room temperature.

The course of the reactions were controlled by the method of thin-layer chromatography (TLC) on silicagel. As a result of the isolation from the reaction mixtures, sodium 2-hydroxyethyl(methyl)carbamodithioate 1 (70%) and potassium O-quinolin-8-yl-carbonodithioate 2 (86%) were obtained in an individual form with the corresponding yields.

The structures of the synthesized compounds 1, 2 were established based on the data of elemental analysis, IR spectroscopy and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy (tables 1, 2).



In the IR spectra of compounds **1**, **2** the absorption band of stretching vibrations of the C = S group appear in the region 1093, 1047  $\text{cm}^{-1}$ . Valence vibrations of the C – S bond present in the region 659, 676  $\text{cm}^{-1}$  (table 1).

Table 1 – Physicochemical characteristics of dithiocarbamates **1**, **2**

Comp.	Yield, %	$R_f$ , Eluent	Found, % Calculated, %				IR Spectrum, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$		Formula
			C	H	N	S	C=S	C-S	
<b>1</b>	70	0,81 (dioxane)	27,99 27,73	4,83 4,65	8,25 8,09	36,87 37,02	1093	659	$\text{C}_4\text{H}_8\text{NNaOS}_2$
<b>2</b>	86	0,31 (water)	46,71 46,30	2,61 2,33	85,03 85,40	24,29 24,72	1047	676	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{KNOS}_2$

Table 2 –  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral data for dithiocarbamates **1**, **2**

Comp.	NMR $^1\text{H}$ ( $\delta$ , ppm)		NMR $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , ppm)	
	OH	CH, $\text{CH}_2$ , ( $\text{CH}_3$ )	C=S	CH; $\text{CH}_2$ ; $\text{CH}_3$
<b>1</b>	4,67	2,88; 3,68; (2,51)	174,98	57,12; 58,00; 41,92
<b>2</b>	–	7,25; 7,70; 8,10; 8,42	160,94	147,36 ( $\text{C}^{2,8}$ ); 143,53 ( $\text{C}^9$ ); 135,90 ( $\text{C}^4$ ); 133,86 ( $\text{C}^{3,6}$ ); 127,88 ( $\text{C}^{10}$ ); 121,91 ( $\text{C}^{5,7}$ )

In the PMR spectra of compound **1** there are found signals of the methyl group protons in the region  $\delta$  2,51 ppm, the protons of the methylene groups at  $\delta$  2,88 and 3,68 ppm. The proton of the hydroxyl group resonates as a singlet in the region  $\delta$  4,67 ppm. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra present the carbon atom signal of the C = S bond in the weak field  $\delta$  174,98 ppm. The carbon atoms of the methylene  $\text{CH}_2$  groups resonate at  $\delta$  57,12 and 58,00 ppm. The methyl carbon atom resonate in the region  $\delta$  41,92 ppm.

In the PMR spectra of compound **2** the protons of the quinoline ring resonate in the weak field region  $\delta$  7,25; 7,70, 8,10; and 8,42 ppm. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra



the carbon atom signal of the C = S bond appear in the weak field region  $\delta$  160,94 ppm. The carbon atoms of the quinoline ring resonate in the region  $\delta$  147,36 (C<sup>2,8</sup>); 143,53 (C<sup>9</sup>); 135,90 (C<sup>4</sup>); 133,86 (C<sup>3,6</sup>); 127,88 (C<sup>10</sup>) and 121,91 (C<sup>5,7</sup>).

The study of the root-forming activity of the synthesized compounds **1,2** was carried out on the sprout of spirea (*Spiraeasalicifolia*) [7, 8]. Experiments on the study of the influence of growth regulators on the growth and development of the root system of the sprout of the willow spirea were conducted in the Institute of Botany and Phytointroduction.

Before planting, the sprouts were kept in the solutions with concentrations of 0,01%, 0,001% with an exposure of 6 hours when the ends of the sprouts were immersed in the solution. Then the sprouts were planted in a prepared greenhouse in the soil, covered from above with medium-grained river sand. The sand layer was 1.5 cm. The duration of the experiment was 3 months.

The experiment was carried out according to the scheme: 1. Control (without treatment). 2. Analog (KH-2) with concentrations of 0,01%, 0,001%. 3. Compounds **1, 2** with concentrations of 0,01%, 0,001%. The results of the experiment are presented in the table 3.

Table 3 – Influence of dithiocarbamates **1, 2** on the rooting of the spirea sprouts

Compounds and their concentrations, %	Number of root forming centers	Length of roots, cm	Number of shoots	Length of shoots, cm
Control (water)	2,1	4,1	0,9	1,2
KH-2 (0,01%)	1,7	5,3	0,7	0,8
KH-2 (0,001%)	2,2	6,3	1,0	0,9
1 (0,01%)	2,4	5,3	1,1	1,6
1 (0,001%)	2,2	6,4	1,3	1,6
2 (0,01%)	2,1	8,0	1,6	1,4
2 (0,001%)	2,4	6,5	1,1	1,0

It should be noted, that comparing the four parameters, in the three parameters dithiocarbamates **1, 2** showed a high result in comparison with the control and the reference standard KH-2 (table 3).

Thus, the number of root centers, the length of the roots, the number and length of the formed shoots in the control were 2,1 cm, 4,1 cm, 0,9 pieces and 1,2 cm, respectively, for the preparation KH-2 at a concentration 0,01% - 1,7 cm, 5,3 cm, 0,7 pieces and 0,8 cm, but using compound **1** - 2,4 cm, 5,3 cm, 1,1 pcs and 1,6 cm and compound **2** - 2,1 cm, 8,0 cm, 1,6 pcs and 1,4 cm.

At a concentration of 0,001% the number of root-forming centers, the length of the roots, the number and length of the formed shoots for the preparation KH-2 were, respectively, 2,2 cm, 6,3 cm, 1,0 pieces and 0,9 cm, for compound **1** – 2,2 cm, 6,4 cm, 1,3 pieces and 1,6 cm, and using compounds **2** – 2,4 cm, 6,5 cm, 1,1 pieces and 1,0 cm.

It was established that the treatment of seedlings with dithiocarbamates **1**, **2** activates the formation of the root system and shoots in comparison with the control and the reference standard KH-2. When treating the sprouts, potassium O-quinolin-8-yl-carbonodithioate **2** turned out to be the most effective, which, at a concentration of 0.01%, showed a good result along the root length - 8 cm, the number of formed shoots was 1.6 and the average length of these shoots was 1.4 cm.

Thus, as a result of the conducted research, new sodium 2-hydroxyethyl (methyl)carbomodithioate and potassium O-quinolin-8-yl-carbonodithioate, possessing root-forming activity were synthesized. It was established that the studied growth regulators have high biological activity and can be used in the technology of accelerated cultivation of planting material.

## EXPERIMENTAL

The course of the reaction and purity of the products were monitored by TLC analysis on “Silufol UV-254” plates, eluent was ethanol - benzene (1:3). Elemental analysis was performed on the CE 440 elemental analyzer. The IR spectra of synthesized compounds were recorded on a Nicolet 5700 spectrometer in KBr tablets. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a JNM-ECA 400 (Jeol) spectrometer in  $\text{D}_2\text{O}$  solution.

**Sodium 2-hydroxyethyl(methyl)carbomodithioate (1).** A solution of 2,02 g (0,026 mol) carbon disulfide in 10 ml of alcohol was added dropwise with stirring to a solution of 2 g (0,026 mol) 2-(methylamino)ethanol and 1,06 g sodium hydroxide in 15 ml of alcohol cooled to  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . The reaction mixture after the addition of carbon disulfide was stirred for 2 hours. The solvent was distilled off under reduced pressure and the solid residue was purified by recrystallization from benzene. Sodium 2-hydroxyethyl(methyl)carbomodithioate **1** was obtained in 3,2 g (70%) yield.

**Potassium O-quinolin-8-yl-carbonodithioate (2).** A solution of 3,8 g sodium hydroxide in 10 ml of distilled water was added to a solution of 10 g (0,068 mol) quinoline-8-ol in 30 ml of alcohol. Then a solution of 5,2 g (0,068 mol) carbon disulfide was added dropwise at a temperature  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Then the temperature of the reaction mixture was slowly raised to room temperature. The reaction mixture was stirred at room temperature for four hours. The solvent was distilled off under reduced pressure and the solid residue was purified by recrystallization from benzene. Potassium O-quinolin-8-yl-carbonodithioate **2** was obtained in 14,86 g (86%) yield.

## REFERENCES

- [1] Elmira Ghabraie, Hamid Moghimi Saeed Balalaie Morteza Bararjanian Frank Rominger Hamid Reza Bijanzadeh Efficient synthesis of functionalized dithiocarbamate derivatives through one-pot three-component reaction and evaluation of their antimicrobial activities // Journal of the Iranian Chemical Society. 2013. Vol. 10, Issue 4. P. 725-732.
- [2] Mandeep Singhanita, Garganjali Sidhuemail, Authorvineet Kumar Synthesis of quarterary ammonium salts with dithiocarbamate moiety and their antifungal activities against *Helminthosporium oryzae* // Journal of Chemical Sciences. 2013. Vol. 125, Issue 3. P. 567-573.
- [3] Zengqiang Songa, Yan Zhoua, Wenxin Zhang and al. Base promoted synthesis of novel indole-dithiocarbamate compounds as potential anti-inflammatory therapeutic agents for treatment of acute lung injury // European Journal of Medicinal Chemistry. 2019. Vol. 171. P. 54-65.
- [4] Rathore H.S., Ishratullah K., Varshney C., Varshney G., Mojumdar S.C. Fungicidal and bactericidal activity of metal diethylthiocarbamate fungicides // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. Vol. 94, Issue 1. P. 75-81.
- [5] Innovative patent of the Republic of Kazakhstan № 26587. Decyl ester of morpholyldithiocarbamic acid цшеp foaming ability / Mukanova M.S., Yerzhanov K.B., Tusupbaev N.K., Erzhanova J.A., Mukhanova A.A. Publ. 12.25.2012. Bull. 12.
- [6] Patent of the Republic of Kazakhstan №22965 Sodium N- (3-phenylprop-2-yn-1-yl)-N-butylthiocarbamate with root-forming activity / Yerzhanov K.B., Akimbaeva N.O., Saurbaeva BS, Ermagambetov R.R., Oleichenko S.N., Kampitova G.A. Publ. 03.15.2012. Bull. 3.
- [7] Patent for utility model of the Republic of Kazakhstan № 3672. Potassium O-quinolin-8-yl-carbonitioate possessing root-forming activity / Sycheva, Ye.S., Mukanova, M.S., Vizer, S.A., Yerzhanov, K.B., Mukanova G.S. Publ. 22.02.2019. Bull. 8.
- [8] Patent for utility model of the Republic of Kazakhstan № 3673. Use of sodium 2-hydroxyethyl(methyl)carbamodithioate as a stimulator of root formation / SychevaYe.S., Mukanova M.S., Vizer S.A., Yerzhanov K.B., Mukanova G.S. Publ. 02.22.2019. Bull. 8.

## Резюме

*Е. С. Сычева, М. С. Мұқанова, Ж. А. Рахымбеков, В. К. Ю, Г. С. Мұқанова*

2-(МЕТИЛАМИНО)ЭТАНОЛДЫҢ ЖӘНЕ  
ХИНОЛИН-8-ОЛДЫҢ ДИТИОКАРБАМАТТАР СИНТЕЗИ  
ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ТАМЫРЛАНДЫРҒЫШ АКТИВТІЛІГІ

Жаңа биологиялық активті калий және натрий дитиокарбаматтары 2-метил-аминоэтанолдың және хинолин-8-олдың күкірткөміртекепін сілті қатысында бөлме температурасында әрекеттесуі арқылы синтезделініп алынды. Реакция нәтижесінде натрий 2-гидроксиэтил(метил) карбамодитиоаты (70%) және калий О-хинолин-8-илкарбонидитиоаты 2 (86%) бөлініп алынды. Синтезделген 1,2 қосылыстардың құрылысы элементтік талдау, ИҚ-спектроскопия және ЯМР <sup>1</sup>H және <sup>13</sup>C спектроскопиясы негіздерінде дәлелденді. Тамырландырғыш активтілікке жүргізілген сынақ иволисті спирея көшеттерін 1, 2 дитиокарбаматтарымен өңдеу тамыр жүйесін және өскіндерді активтендіргенін көрсетті. Калий О-хинолин-8-ил-карбонидитиоатының 2 эффективтілігі жоғары кендігі 0,01% концентрацияда тамыр ұзындығы бойынша ең жоғары нәтиже – 8 см көрсетті, түзілген өскіндердің саны – 1,6 және осы өскіндердің орташа ұзындығы -1,4 см.

**Түйін сөздер:** 2-(метиламино)этанол, хинолин-8-ол, күкірткөміртекеп, дитиокарбаматтар, <sup>1</sup>H және <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопия, тамырландырғыш активтілік.

Резюме

*Е. С. Сычева, М. С. Муканова, Ж. А. Рахимбеков, В. К. Ю, Г. С. Муканова*

СИНТЕЗ И КОРНЕОБРАЗУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ДИТИОКАРБАМАТОВ  
НА ОСНОВЕ 2-(МЕТИЛАМИНО)ЭТАНОЛА И ХИНОЛИН-8-ОЛА

Новые биологически активные дитиокарбаматы калия и натрия синтезированы взаимодействием 2-(метиламино)этанола и хинолин-8-ола с сероуглеродом в присутствии раствора щелочи в этаноле при комнатной температуре. В результате реакций были выделены 2-гидроксиэтил(метил) карбамодитиоат натрия (70%) и О-хинолин-8-илкарбонодитиоат калия 2 (86%). Структура синтезированных соединений 1, 2 установлена на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Испытания на корнеобразующую активность показали, что обработка черенков спиреи иволистной дитиокарбаматами 1, 2 активизирует формирование корневой системы и побегов. Наиболее эффективным оказался О-хинолин-8-ил-карбонодитиоат калия 2, который при концентрации 0,01% показал высокий результат по длине корней – 8 см, количество образовавшихся побегов 1,6 и средняя длина этих побегов составила 1,4 см.

**Ключевые слова:** 2-(метиламино)этанол, хинолин-8-ол, сероуглерод, дитиокарбаматы, спектроскопия  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, корнеобразующая активность.

*Ya. A. VISURKHANOVA, N. M. IVANOVA, E. A. SOBOLEVA, Z. M. MULDAKHMETOV*

Institute of Organic Synthesis and Chemistry of Coal, Karaganda, Kazakhstan

## **COPPER NANOPARTICLES IN THE ELECTROCATALYTIC HYDROGENATION OF ACETOPHENONE**

**Abstract.** Copper nanoparticles were obtained by chemical reduction sodium borohydride and hydrazine hydrate at present and without the addition of water-soluble polymers (PVA, PVP and TWEEN 80) as stabilizers. Their structure and morphological features have been studied by X-ray phase analysis and electron microscopy. Obtained copper nanoparticles have been used to activate a cathode in the electrohydrogenation of acetophenone in an aqueous- alcohol-alkaline catholyte medium. A higher electrocatalytic activity of copper nanoparticles prepared using sodium borohydride was established, which is insignificantly higher than that of copper nanoparticles produced by the method of electric explosion of a wire and noticeably higher than that of electrochemical copper powder.

**Keywords:** copper nanoparticles, copper (II) chloride, polymer stabilizers, electrocatalytic hydrogenation, acetophenone.

**Introduction.** Nanosize materials based on copper has attracted a significant interest due to the wide perspectives of their application in science and technology. More attention is paid to obtaining and studying the physicochemical properties of copper nanoparticles, which are in demand in catalysis, optical, sensory and electronic devices [1-3]. In addition, copper has bactericidal and antimicrobial properties, which allows to use these materials based on it in medicine [4, 5]. Advances in the production and use of copper nanoparticles depend on whether the chosen method allows obtaining stable nanoparticles of a given size, which can maintain a high chemical activity for a long time.

At present various methods of obtaining copper nanoparticles are well-known, including thermal reduction [6], polyol method [7], chemical reduction [8], vacuum vapor deposition [9], electrical explosion of conductors [10], microemulsion methods [11] et al. The methods of chemical reduction of copper salts in aqueous solutions are considered more frequently use and promising. The methods are simple in the technical design and allow to control the process and prepare particles with specified parameters. Despite of the simplicity, there are some difficulties associated with the high chemical activity of the obtaining particles, as a result of which they are enlarged and/or oxidized by atmospheric oxygen. To prevent from, it is necessary to solve the problem of the selection of synthesis conditions, to choice the reagents, as well as the use of various stabilizers. As reducing agents the following reagents are often used: gases (H<sub>2</sub>, CO, etc.) under increased pressure, more active metals, organic and inorganic compounds [12]. Reduction can occur in various environments, for example, in aqueous, organic, water-oil-polymer, water-oil-surfactant systems and others. In

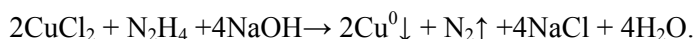
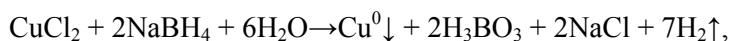
the work [8], the factors affecting to the size, morphology, stability and other characteristics of the obtaining copper nanoparticles were described in detail. In the work [7], the effect of temperature, amount of reducing agent and rate of precursor addition on the particle size of copper prepared by polyol method using polyvinylpyrrolidone, sodium phosphinate and copper sulfate was investigated. Nanosize copper powder with a diameter of 20-100 nm was obtained using a reducing agent of sodium borohydride and polyvinylpyrrolidone as a stabilizer [13]. The influence of synthesis conditions on the properties of copper nanoparticles formed during the reduction of copper sulfate with sodium borohydride and hydrazine hydrate in the presence of polyethylene glycol was studied, and it was shown that in the two-stage reduction the more sized copper nanoparticles with a diameter from 19.9 to 56.4 nm are formed compared to borohydride reduction [14, 15].

In order to increase the stability of the nanoscale state in chemical methods, a stabilizer is introduced into the reaction medium, whose role is to interact with the surface atoms of the nanoparticle leading to a decrease in excess surface energy. Various substances are used as stabilizers, among which polymers comprise a large group [16-19].

In this work, the main attention pays to the production micro- and nanoparticles of copper by chemical reduction from its salt at the presence and without polymer stabilizers, and the study of their electrocatalytic activity in the process of electrohydrogenation of acetophenone (APh). For comparison of electrocatalytic properties of the synthesized copper particles, the experiments on electrocatalytic hydrogenation of APh were performed using copper particles obtained in the electrochemical system ( $\text{Cu}_{\text{E/Ch}}$ ), as well as those produced by the electric wire explosion method (EWE) («Tomsk Nanopowders» LLC).

## EXPERIMENTAL PART

Copper micro- and nanoparticles were produced in an aqueous-ethanolic medium using the reducing agents sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ), a strong reducing agent, and hydrazine hydrate ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), a relatively slow reducing agent, without and at the presence of addition water-soluble polymers. Polyvinyl alcohol (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyoxyethylenesorbitanmonooleate (TWEEN 80) were used as polymer additives. The reaction equations for the reduction of copper cations  $\text{Cu}^{2+}$  with the reducing agents can be written as follows:



The chemical reduction of copper (II) cations from its salt was carried out according to the following basic method of synthesis:

Copper chloride,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (0.054 mol) was dissolved in 50 ml of an aqueous-ethanolic solution (with a ratio of 1:1 by volume) without and with subsequent addition of 3% polymer aqueous solution. With vigorous stirring a 20% NaOH solution was added, raising the pH to 8 (using  $\text{NaBH}_4$ ) and to 10 (using  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and increasing the temperature of the reaction medium to 30 and 40°C, respectively. Stirring was continued for one hour. The precipitate was centrifuged, washed with deionized water and ethyl alcohol. The nit was dried at 60°C under 0.06 MPa.

The method of the synthesis of copper micro- and nanoparticles ( $\text{Cu}_{\text{E/Ch}}$ ) in an electrochemical system is described in [20].

In the method of electric wire explosion [10], nanosized copper powders ( $\text{Cu}_{\text{EWE}}$ ) were obtained by passing a high-density current impulse through a piece of copper wire, which was destroyed in the smallest particles and pairs. Scattering at high speed, the products of destruction cooled rapidly and as a result a highly dispersed copper powder was formed.

The structure and phase constitution of the synthesized copper micro- and nanoparticles were studied by X-ray diffraction (XRD) analysis on a DRON-2 diffractometer, the morphological features of the copper nanoparticles were scanned on the TESCAN MIRA 3 LMU electron microscope.

The electrocatalytic activity of copper particles was studied in the process of electrohydrogenation of acetophenone, the product of which is methylphenylcarbinol (MPhC), a known fragrant substance with a wide range of applications. Experiments were carried out in a diaphragm electrochemical cell in alcohol-aqueous-alkaline catholyte with a current of 1.5 A, and a temperature of 30°C. The cathode was a copper plate that was closely contacted the bottom of the cell and served as a substrate for the applied copper particle as a catalyst (by a weight of 1 g), platinum gauze was used as an anode. The initial concentration of APh was 0.198 M. The copper nanoparticles deposited on the cathode (without fixing) were first saturated with hydrogen (stage I). Then organic matter was introduced into the catholyte and its electrocatalytic hydrogenation occurred (stage II). The amount of hydrogen absorbed  $V_t$ , the hydrogenation rate  $W$ , the hydrogen utilization coefficient  $\eta$ , and the conversion of the hydrogenated compound  $\alpha$  were calculated from the volumes of gases evolved (oxygen and hydrogen). The hydrogenation products were extracted from the catholyte with chloroform, and the extract was analyzed on a Kristall-5000.1 chromatograph.

## RESULTS AND DISCUSSION

The phase constitution of the synthesized copper micro- and nanoparticles were studied by XRD analysis before and after their use for cathode activation in electrohydrogenation of APh. The X-ray diffraction patterns for the synthesized copper nanoparticles obtaining by chemical reduction and for  $\text{Cu}_{\text{EWE}}$  nanoparticles given in figures 1-3.

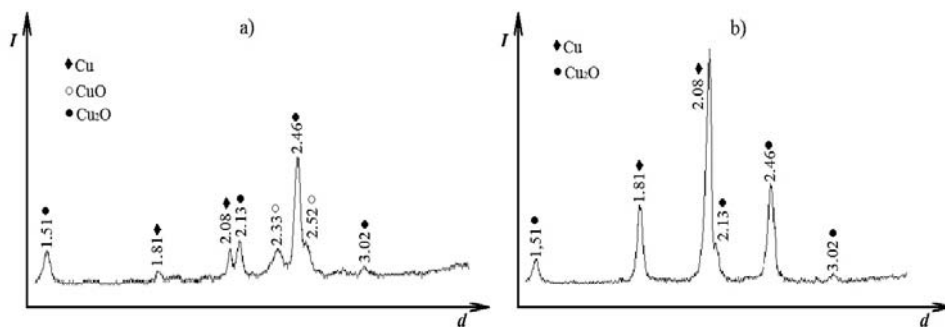


Figure 1 – XRD patterns of Cu particles reduced by NaBH<sub>4</sub> before (a) and after (b) electrocatalytic hydrogenation of APh

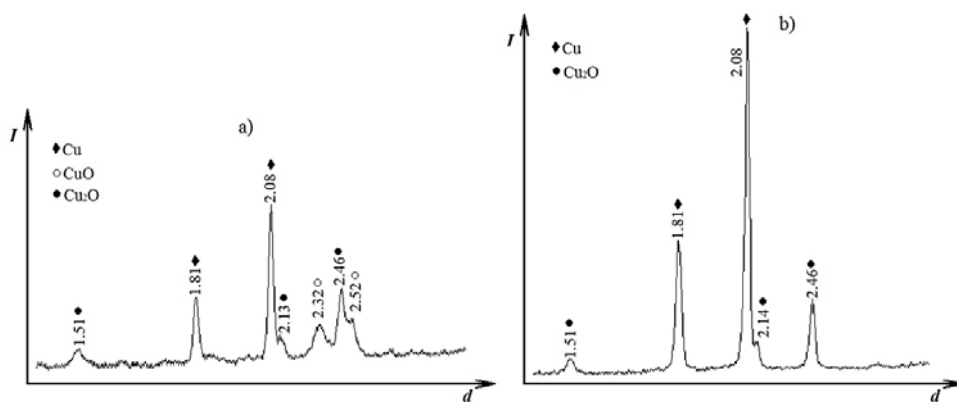


Figure 2 – XRD patterns of Cu particles reduced by N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O before (a) and after (b) electrocatalytic hydrogenation of APh

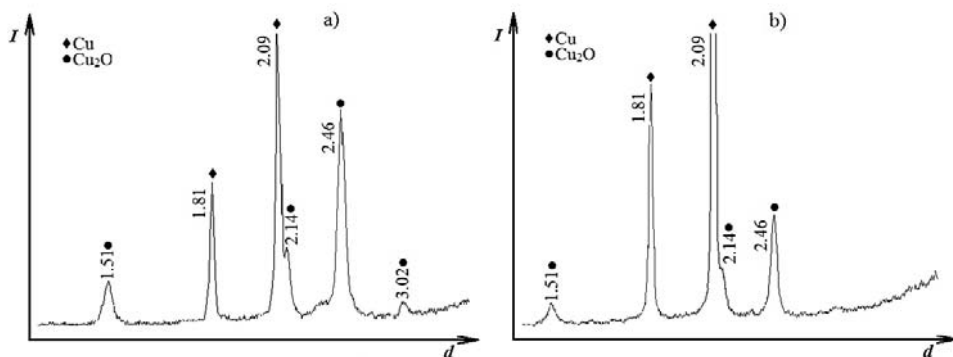


Figure 3 – XRD patterns of Cu particles synthesized by the EWE method before (a) and after (b) electrocatalytic hydrogenation of APh



From the X-ray patterns follows, the phase constitutions of copper particles reduced by  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and copper nanoparticles obtained by the EWE method are almost identical after their use in the electrohydrogenation of APh (figures 1b, 2b and 3b) They contain crystalline phases of metallic copper ( $\text{Cu}^0$ ) with corresponding peaks of high intensity and  $\text{Cu}_2\text{O}$  oxide in a relatively smaller amount. Phase constitutions of copper particles before electrohydrogenation of APh have some differences. If the constitutions of  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$  particles and Cu nanoparticles produced by the EWE method contain crystalline  $\text{Cu}^0$  phases with sharp peaks of high intensity (figures 2a and 3a), then the  $\text{Cu}(\text{NaBH}_4)$  sample contains little the crystalline phases of copper in zero-valence state (figure 1a); there are a larger amount of monovalent copper oxide and also copper (II) oxide. Monovalent copper oxide is also present in the composition of the initial  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$  and  $\text{Cu}_{\text{EWE}}$  particles, which may be due to their oxidation in air. It should be noted that the degree of oxidation of copper particles and their sizes decrease in their samples synthesized in the presence of PVP and PVA polymers. It can be concluded that additional reduction of copper (II, I) cations from its oxides to  $\text{Cu}^0$  occurs in the electrochemical system, as evidenced by the increased peak intensities for the crystalline  $\text{Cu}^0$  phases at the XRD patterns for copper particles after their use in electrocatalytic hydrogenation of APh (figures 1b - 3b).

On the micrographs of  $\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$  particles (figure 4) agglomerates of bound together thin-plate formations of various sizes are visible. On a multi-layer EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) map of a selected area of particles, in addition to Cu and O, such chemical elements as Na and Cl are present, which are adsorbed (obviously, as  $\text{NaOH}$  or  $\text{NaCl}$  molecules) on the surface of copper particles after reduction from  $\text{CuCl}_2$  in an aqueous-alcohol-alkaline medium.

The  $\text{Cu}(\text{NaBH}_4)$  particles (before hydrogenation) have a similar morphology with the presence of Na, Cl and B on their surface (figure 5a). After electrohydrogenation of APh nanosized particles are formed (from 50 nm and above) with a

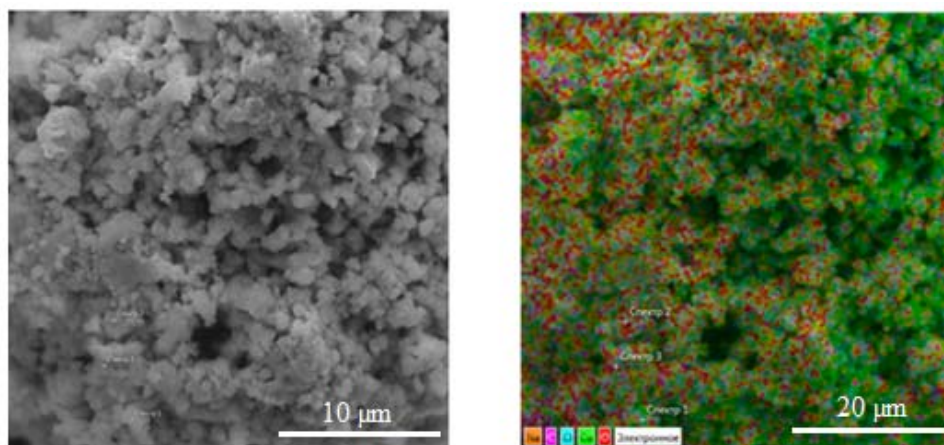


Figure 4 – Micrograph and multilayer EDS map of Cu particles reduced by  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

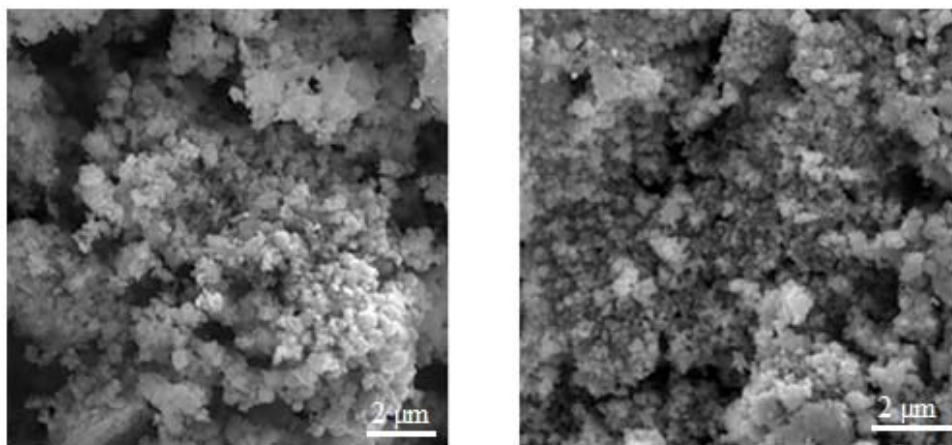


Figure 5 – Micrographs of Cu (NaBH<sub>4</sub>) particles before and after electrocatalytic hydrogenation of APh

clearer rounded shape (figure 5b). The Cu nanoparticles produced by the EWE method (figure 6) are coarse-grained particles closely adjacent to each other, and covered with smaller rounded particles with a size distribution generally from 40 to 160 nm.

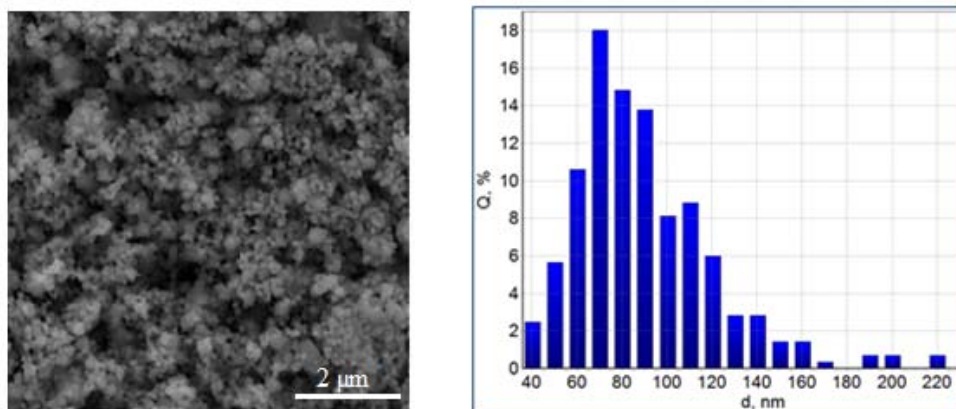
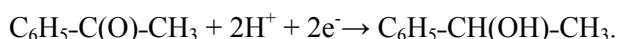


Figure 6 – Micrograph and histogram of the size distribution of Cu particles produced by the EWE method

The synthesized copper micro- and nanoparticles were used as catalysts when applied to the cathode surface in the process of electrohydrogenation of APh. The main product of electrohydrogenation of APh is methylphenylcarbinol:



In table, the results of APh electrohydrogenation on coppernanoparticles prepared without and in the presence of polymer-stabilizers, as well as by various methods are given. For comparison, there are the results of the electrochemical reduction of APh on the Cu cathode, which takes place with a relatively low process rate and conversion of the hydrogenated substance, not exceeding 22.1%.

According to data of table, under application  $\text{Cu}_{\text{E/Ch}}$  powder to the Cu cathode the electrohydrogenation of the APh is accelerated, and its conversion increases compared with the electrochemical reduction on Cu cathode. This process is even more noticeably accelerated by using  $\text{Cu}_{\text{EWE}}$  nanoparticles.

Electrocatalytic hydrogenation of acetophenone using copper micro- and nanoparticles

Copper particles	Duration of stages, min		W, mL $\text{H}_2$ /min ( $\alpha = 0,25$ )	$\eta$ , % ( $\alpha = 0,25$ )	$\alpha$ , %
	I	II			
Cu cathode	30	60	1,0	6,9	22,1
$\text{Cu}_{\text{E/Ch}}$	40	70	5,6	52,5	83,5
$\text{Cu}_{\text{EWE}}$	40	60	7,1	68,1	99,5
Sodium borohydride as a reducing agent					
Cu	50	40	7,5	73,6	100,0
Cu + PVP	70	50	7,3	70,8	100,0
Cu + PVA	40	60	7,3	70,8	96,6
Cu + TWEEN 80	50	70	6,9	68,8	100,0
Hydrazine hydrate as a reducing agent					
Cu	40	70	7,3	72,2	97,2
Cu + PVP	40	50	5,6	55,8	72,5
Cu + PVA	60	60	7,0	66,7	100,0
Cu + TWEEN 80	70	70	6,6	62,5	98,1

Electrocatalytic hydrogenation of APh is carried out most intensively and with maximum conversion on Cu particles prepared by chemical reduction using sodium borohydride. Stabilization of copper nanoparticles by polymers during the reduction of its cations with sodium borohydride is also effective, especially since the copper content in 1 g of such a sample taken to activate the cathode is less than in samples of Cu particles synthesized without a polymer. It should be noted that in the presence of PVP and PVA polymers the reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  cations is accomplished by the formation of a stable suspension of ultrafine copper particles, which makes difficult to separate them, and obviously after washing, small amounts of polymer remain in their composition.

On copper particles obtained using hydrazine hydrate without the addition of a polymer and in the presence of PVA the electrocatalytic hydrogenation of APh is also carried out at high rates, but slightly lower than when using  $\text{NaBH}_4$ . The rate of hydrogenation and APh conversion determine the duration of its electrocatalytic hydrogenation, which varies from 40 to 70 minutes. The duration of stage I (the saturation of copper particles with hydrogen), at which additional

electrochemical reduction of copper cations from its oxides occurs, also varies in this time range and is determined by the conditions of copper particles synthesis and the initial content of copper oxides in them.

**Conclusions.** It was shown that using sodium borohydride to reduce copper (II) cations from aqueous-ethanol solutions of its salt without and with the addition of PVP and PVA water-soluble polymers, the ultrafine copper particles with higher electrocatalytic activity are formed, than in the case of hydrazine hydrate, as well as the Cu<sub>ECh</sub> and Cu<sub>EWE</sub> particles with additional reduction of copper (I, II) cations in the electrochemical system from its oxides present in their phase constitutions. The hydrogenation rate of acetophenone increases by 5-7 times compared to its electrochemical reduction at the copper cathode with its maximum conversion to methylphenylcarbinol – a well-known fragrance (hyacinth-carbinol), which is confirmed by the chromatographic analyzes.

#### REFERENCES

- [1] Gawande M., Goswami A., Felpin F., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R. Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 3722-3811.
- [2] Park J., Kwon T., Kim J., Jin H., Kim H.Y., Kim B., Joo S.H., Lee K. Hollow nanoparticles as emerging electrocatalysts for renewable energy conversion reactions // *Chem. Society Rev.* 2018. Vol. 47, N 22. P. 8173-8202.
- [3] Khandelwal A., Joshi R. Synthesis of nanoparticles and their application in agriculture // *Acta Sci. Agriculture.* 2018. Vol. 2, N 3. P. 10-13.
- [4] Gulchenko S.I., Gusev A.A., Zakharova O.V. Prospects for creation antibacterial preparations based on copper nanoparticles // *Vestnik TSU.* 2014. Vol. 19, N 5. P. 1397-1399.
- [5] Halevas E.G., Pantazaki A.A. Copper nanoparticles as therapeutic anticancer agents // *Nanomed. Nanotechnol. J.* 2018. Vol. 2, N 1. P. 119-139.
- [6] Evstifeev E.N., Novikova A.A. Obtaining of copper nanoparticles by thermal decomposition of the formate complex of copper with triethylamine // *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovaniy.* 2017. N 9. P. 135-139.
- [7] Park B.K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J.S. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method // *J. Coll. Interface Sci.* 2007. Vol. 311, N 2. P. 417-424.
- [8] Soldatenko E.M., Doronin S.Yu., Chernova R.K. Chemical methods for producing copper nanoparticles // *Butlerovskie soobshcheniya.* 2014. Vol. 31, N 1. P. 103-113.
- [9] Liu Z., Bando Y. A novel method for preparing copper nanorods and nanowires // *J. Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, N 4. P. 303-305.
- [10] Yavorovsky N.A. Obtaining ultrafine powders by the electric explosion method // *Izv. vuzov. Fizika.* 1996. N 4. P. 114-136.
- [11] Dash P.K., Balto Y. Generation of nano-copper particles through wire explosion method and its characterization // *Res. J. Nanosci. Nanotech.* 2011. N 1. P. 25-33.
- [12] Pomogaylo A.D., Rosenberg A.S., Uflyand I.E. Metal nanoparticles in polymers. M.: Khimiya, 2000. 672 p.
- [13] Hashemipour H., Zadeh M.E., Pourakbari R., Rahimi P. Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method // *Int. J. Phys. Sci.* 2011. Vol. 6, N 18. P. 4331-4336.
- [14] Auchynnikova E.A., Vorobeva S.A. Synthesis and properties of the copper nanoparticles obtained by two-stage reduction // *Vestnik BGU. Ser. 2.* 2015. N 1. P. 32-37.
- [15] Auchynnikova E.A., Vorobeva S.A. Synthesis and properties of copper nanoparticles stabilized by polyethylene glycol // *Vestnik BGU. Ser. 2.* 2013. N 3. P. 12-16.

- [16] May Y-W., Yu Zh-Zh. Polymer nanocomposites. M.: Technosphere, 2011. 688 p.
- [17] Whittell G.R., Manners I. Metallopolymers: new multifunctional materials // Adv. Mater. 2007. Vol. 19, N 21. P. 3439-3468.
- [18] Guzman A., Arroyo J., Verdea L., Rengifo J. Synthesis and characterization of copper nanoparticles/polyvinyl chloride (Cu NPs/PVC) Nanocomposites // Procedia Materials Science. 2015. N 9. P. 298-304.
- [19] Benavente E., Lozano-Zarto H., Gonzáles G. Fabrication of copper nanoparticles: advances in synthesis, morphology control, and chemical stability // Recent Patents on Nanotechnology. 2012. Vol. 7, N 9. P. 108-132.
- [20] Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh. About the formation of ultrafine powders of metals in aqueous solutions during cathodic polarization and during polarization with alternating current // Chemical Bulletin of Al-Farabi KazNU. 2008. N 2. P. 12-14.

### Резюме

*Я. А. Висурханова, Н. М. Иванова, Е. А. Соболева, З. М. Мулдахметов*

#### МЫС НАНОБӨЛШЕКТЕРІНДЕ АЦЕТОФЕНОНДЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ГИДРИРЛЕУДЕГІ

Мыс нанобөлшектері, тұрақтандырғыш ретінде суда еритін полимерлермен (ПВС, ПВП және TWEEN 80) қатысында және олардың қатысынсыз натрий боргидридмен гидразингидратпен химиялық тотықсыздандыру арқылы алынған. Олардың құрылысы мен морфологиялық ерекшеліктері рентгенофазалық талдау және электрондық микроскопия әдістерімен зерттелген. Алынған мыс нанобөлшектері катодтың сулы-спиртті-сілтілі ортасында ацетофенонды электрогидрациялауда катодты белсендіру үшін қолданылған. Натрий боргидридін қолданумен дайындалған мыс нанобөлшектерінің неғұрлым жоғары электрокаталитикалық белсенділігі орнатылған, ол сымдардың электрлік жарылуы әдісімен алынған мыс нанобөлшектеріне қарағанда елеусіз жоғары және мыстың электрохимиялық ұнтағына қарағанда едәуір жоғары.

**Түйін сөздер:** мыс нанобөлшектері, мыс хлориді (II), полимерлік тұрақтандырғыштар, электрокаталитикалық гидрирлеу, ацетофенон.

### Резюме

*Я. А. Висурханова, Н. М. Иванова, Е. А. Соболева, З. М. Мулдахметов*

#### НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТОФЕНОНА

Наночастицы меди получены методом химического восстановления боргидридом натрия и гидразингидратом без и с добавлением водорастворимых полимеров (ПВС, ПВП и TWEEN 80), как стабилизаторов. Их строение и морфологические особенности исследованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Полученные наночастицы меди применены для активации катода в электрогидрировании ацетофенона в водно-спиртово-щелочной среде католита. Установлена более высокая электрокаталитическая активность наночастиц меди, приготовленных с применением боргидрида натрия, которая незначительно выше, чем у наночастиц меди, полученных методом электрического взрыва проволоки и заметно выше, чем у электрохимического порошка меди.

**Ключевые слова:** наночастицы меди, хлорид меди (II), полимерные стабилизаторы, электрокаталитическое гидрирование, ацетофенон.

Н. О. АППАЗОВ<sup>1</sup>, Б. М. БАЗАРБАЕВ<sup>1</sup>, Б. М. ДИЯРОВА<sup>2</sup>,  
О. С. ЛЫГИНА<sup>3</sup>, А. Т. ШУРАГАЗИЕВА<sup>1</sup>, Н. И. АКЫЛБЕКОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата,  
Кызылорда, Республика Казахстан,

<sup>2</sup>Казахский национальный женский педагогический университет,  
Алматы, Республика Казахстан,

<sup>3</sup>Новый университет Лиссабона, Лиссабон, Португалия

## ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ СО-ТЕРМОЛИЗОМ РИСОВОЙ СОЛОМЫ И НЕФТЕШЛАМА

**Аннотация.** Предлагается способ получения активированного угля со-термолизом рисовой соломы и нефтешлама. Со-термолиз рисовой соломы и нефтешлама проводили в трубчатой печи, изготовленной из нержавеющей стали высотой 250 мм и внутренним диаметром 25 мм. В печь помещают смесь из 9 г рисовой соломы и 1 г нефтешлама, карбонизацию проводят при температурах 350-500°C. Активацию карбонизата проводили парами воды при соотношениях 1-4:1 и при температурах 750-900°C. Микроструктуру полученного активированного угля изучали сканирующим растровым электронным микроскопом. Оптимальным условием получения активированного угля со-термолизом рисовой соломы и нефтешлама является температура карбонизации 500°C с продолжительностью 100 мин, активации карбонизата при температуре 850°C и при соотношении вода:карбонизат = 2:1. Адсорбционная активность по йоду составляет 94,03%. Полученный продукт соответствует активированным углям марки БАУ-МФ, БАУ-А и БАУ-Ац.

**Ключевые слова:** со-термолиз, активация, рисовая солома, нефтешлам, активированный уголь.

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

Известен способ получения активированного угля из рисовой шелухи, карбонизацию рисовой шелухи проводят при температуре 350-400°C в течение 60 мин, активацию полученного углеродного материала проводят углекислым газом при температуре 850-900°C в течение 180 мин [3]. Авторами [2] получен активированный уголь из спеккокса на основе каменного угля марки «Д» Шубаркольского месторождения, который предварительно измельчают до фракции 1,5-4 мм, а активацию проводят при температуре 850-950°C. Имеются труды по совместной переработке бытовых отходов с целью получения активированного угля с высокими адсорбционными характеристиками, так авторами получен активированный уголь из синтезированного одностадийным и двухстадийным совместным со-пиролизом из муниципального шлама и скорлупы кокосового ореха [4]. Показано, что двухстадийный со-пиролиз улучшает адсорбционные возмож-

ности активированного угля, благодаря чему достигается лучшая экономическая ценность отходов.

Ранее нами был получен активированный уголь из рисовой соломы и шелухи [5], а также совместной переработкой рисовой шелухи и нефтешлама [6].

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

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рисовая солома была измельчена до порошкового состояния на лабораторной мельнице.

Со-термолиз смеси рисовой соломы и нефтешлама проводили в трубчатой печи, изготовленной из нержавеющей стали высотой 250 мм и внутренним диаметром 25 мм. В печь помещают смесь из 9 г рисовой соломы и 1 г нефтешлама (оптимальное соотношение согласно работе [6]), карбонизацию проводили при температурах 350-500°C. Затем с нижней части трубчатой печи подключается сосуд для подачи пара воды при температуре 750-900°C.

Поверхность полученного активированного угля изучали на растровом сканирующем электронном микроскопе JSM-6510 LV фирмы JEOL (Япония).

Свойства полученных активированных углей (адсорбционная активность по йоду, суммарный объем пор по воде, массовая доля влаги, насыпная плотность) определяли по известной методике [7-10].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Со-термолиз смеси рисовой соломы и нефтешлама проводили со скоростью подъема температуры 10°C в минуту до необходимой температуры (350-500°C) и выдерживали при данных температурах 50-150 мин. Выход карбонизата при со-термолизе в различных условиях составляет 27,9-32,5%. Активацию карбонизата проводили парами воды с расходами воды на массу карбонизата 1-4:1 при температурах 750-900°C. Выход активированного угля составляет 20,0-29,0% от массы взятой смеси соломы и нефтешлама.

Оптимальным условием получения активированного угля со-термолизом рисовой соломы и нефтешлама является температура карбонизации 500°C с продолжительностью 100 мин, активации карбонизата при темпе-

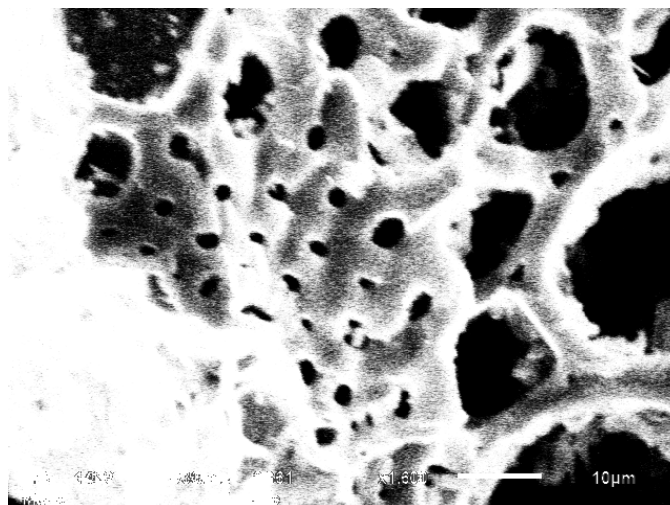
ратуре 850°С и при соотношении вода:карбонизат = 2:1. Адсорбционная активность по йоду полученного таким способом активированного угля составляет 94,03% (таблица).

Выход и физико-химические параметры полученного активированного угля показаны в таблице.

Со-термолиз рисовой соломы и нефтешлама

Наименование показателя	Результаты экспериментальных исследований										
	500	350	400	450	500	500	500	500	500	500	500
Температура карбонизации, °С	500	350	400	450	500	500	500	500	500	500	500
Продолжительность карбонизации, мин	100	100	100	100	100	100	50	150	100	100	100
Выход карбонизата, мас. %	31,1	32,5	31,6	30,8	31,1	31,1	31,6	27,9	31,1	31,1	31,1
Температура активации карбонизата, °С	850	800	800	800	750	900	850	850	850	850	850
Соотношение вода:карбонизат	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	3:1	4:1	1:1
Выход активированного угля, мас. %	22,1	25,2	24,6	27,3	28,3	24,0	22,4	20,0	25,3	25,0	29,0
Адсорбционная активность по йоду, %	94,03	60,97	51,84	49,29	73,34	92,71	45,58	42,24	31,75	35,56	30,47
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	2,12	1,43	1,99	0,98	1,93	1,35	0,94	1,51	1,09	1,13	2,20
Массовая доля влаги, %	0,06	0,52	0,85	0,41	0,58	1,26	7,20	0,32	1,68	1,09	2,33
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	144,7	154,0	142,4	141,9	143,2	168,0	167,3	149,9	117,7	124,3	114,9





Микрофотография активированного угля  
полученной со-термолизом рисовой соломы и нефтешлама

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

*Работа выполнена при поддержке Комитета науки МОН РК за счет грантового финансирования AP05134356.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
- [2] Мансуров З.А., Акназаров С.Х., Бийсенбаев М.А., Тулейбаева А.С., Нуралы А.М., Бексейтова К.С., Павлоков А.В. Патент на полезную модель №2348. Энтеросорбент. Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 15.09.2017. – № 17.
- [3] Наурызбаев М.К., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Акбаев Т.А., Ким С.П., Коршенко В.С. Патент на полезную модель №1459. Способ получения активированного угля. Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 16.05.2016. – № 5.
- [4] Bing Yang, Yucheng Liu, Qingling Liang, Mingyan Chen, Lili Ma, Lingli Li, Qian Liu, Wenwen Tu, Dawei Lan, Yuanyuan Chen. Evaluation of activated carbon synthesized by one-stage and two-stage co-pyrolysis from sludge and coconut shell // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2019. – Vol. 170. – P. 722-731. – DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.11.130.
- [5] Аппазов Н.О., Жусупбек У.А., Турманов Р.А., Любчик С.Б., Любчик А.И., Любчик С.И., Лыгина О.С., Байназарова С.Р., Базарбаев Б.М. Патент на полезную модель №3892.

Способ получения активированного угля из рисовой соломы и шелухи. Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 19.04.2019. – № 16.

[6] Аппазов Н.О., Турманов Р.А., Байназарова С.Р., Диярова Б.М., Шурагазиева А.Т., Джиембаев Б.Ж., Лыгина О.С., Любчик А.И., Курманбаев Р.Х. Патент на полезную модель №3821. Способ получения активированного угля из рисовой шелухи и нефтешлама. Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 05.04.2019. – № 14.

[7] ГОСТ 6217. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.

[8] ГОСТ 17219. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. – М.: Издательство стандартов, 1988.

[9] ГОСТ 12597. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. – М.: Издательство стандартов, 1989.

[10] ГОСТ 16190. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. – М.: Издательство стандартов, 1970.

#### REFERENCES

[1] Kinle H., Bader Je. Aktivnye ugli i ih promyshlennoe primenenie. L.: Himija, 1984. 216 p.  
[2] Mansurov Z.A., Aknazarov S.H., Bijsenbaev M.A., Tulejbaeva A.S., Nuraly A.M., Beksej-tova K.S., Pavljukov A.V. Patent na poleznuju model' №2348. Jenterosorbent. Promyshl. sobstvennost'. Ofic. bjull. 15.09.2017. № 17.

[3] Nauryzbaev M.K., Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Akbaev T.A., Kim S.P., Korshenko V.S. Patent na poleznuju model' №1459. Sposob poluchenija aktivirovannogo uglja. Promyshl. sobstvennost'. Ofic. bjull. 16.05.2016. № 5.

[4] Bing Yang, Yucheng Liu, Qingling Liang, Mingyan Chen, Lili Ma, Lingli Li, Qian Liu, Wenwen Tu, Dawei Lan, Yuanyuan Chen. Evaluation of activated carbon synthesized by one-stage and two-stage co-pyrolysis from sludge and coconut shell // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2019. Vol. 170. P. 722-731. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.11.130.

[5] Appazov N.O., Zhusupbek U.A., Turmanov R.A., Ljubchik S.B., Ljubchik A.I., Ljubchik S.I., Lygina O.S., Bajnazarova S.R., Bazarbaev B.M. Patent na poleznuju model' №3892. Sposob poluchenija aktivirovannogo uglja iz risovoj solomy i sheluhi. Promyshl. sobstvennost'. Ofic. bjull. 19.04.2019. № 16.

[6] Appazov N.O., Turmanov R.A., Bajnazarova S.R., Dijarova B.M., Shuragazieva A.T., Dzhiembaev B.Zh., Lygina O.S., Ljubchik A.I., Kurmanbaev R.H. Patent na poleznuju model' №3821. Sposob poluchenija aktivirovannogo uglja iz risovoj sheluhi i nefteshlama. Promyshl. sobstvennost'. Ofic. bjull. 05.04.2019. № 14.

[7] GOST 6217. Ugol' aktivnyj drevesnyj droblenyj. Tehnicheskie uslovija. M.: IPK Izdatel'stvo standartov, 2003.

[8] GOST 17219. Ugli aktivnye. Metod opredelenija summarnogo ob#ema por po vode. M.: Izdatel'stvo standartov, 1988.

[9] GOST 12597. Sorbenty. Metod opredelenija massovoj doli vody v aktivnyh ugljah i katalizatorah na ih osnove. M.: Izdatel'stvo standartov, 1989.

[10] GOST 16190. Sorbenty. Metod opredelenija nasypnoj plotnosti. M.: Izdatel'stvo standartov, 1970.

## Резюме

*Н. О. Аппазов, Б. М. Базарбаев, Б. М. Диярова,  
О. С. Лыгина, А. Т. Шорагазиева, Н. И. Ақылбеков*

### КҮРІШ САБАНЫ МЕН МҰНАЙ ШЛАМЫН СО-ТЕРМОЛИЗДЕУ АРҚЫЛЫ БЕЛСЕНДІРІЛГЕН КӨМІР АЛУ

Күріш сабаны мен мұнай шламын со-термолиздеу арқылы белсендірілген көмір алу әдісі ұсынылады. Күріш сабаны мен мұнай шламын со-термолиздеу биіктігі 250 мм және ішкі диаметрі 25 мм тотықпайтын болаттан жасалған түтікті пеште жүргізілді. Пешке 9 г күріш сабаны мен 1 г мұнай шламын қоспасын енгізіп, карбонизацияны 350-500°C температураларда жүргізеді. Карбонизатты белсендіруді су буымен 1-4:1 қатынаста және 750-900°C температураларда жүргізеді. Алынған белсендірілген көмірдің микроқұрылымы сканерлеуші растрлы электронды микроскоппен зерттелді. Күріш сабаны мен мұнай шламын со-термолиздеу арқылы алу-дың оңтайлы жағдайы: карбонизациялау температурасы 500°C ұзақтылығы 100 мин, карбонизатты белсендіру 850°C, су:карбонизат қатынасы 2:1 болып табылады. Осындай әдіспен алынған белсендірілген көмірдің йод бойынша адсорбциялық белсенділігі 94,03% құрайды. Алынған өнім БАУ-МФ, БАУ-А және БАУ-Ац маркалы белсендірілген көмірлерге сәйкес келеді.

**Түйін сөздер:** карбонизация, белсендіру, күріш сабаны, мұнай шламы, белсендірілген көмір.

## Summary

*N. O. Appazov, B. M. Bazarbayev, B. M. Diyarova,  
O. S. Lygina, A. T. Shuragaziyeva, N. I. Akylbekov*

### OBTAINING ACTIVATED CARBON BY CO-THERMOLYSIS OF RICE STRAW AND OIL SLUDGE

A method for producing activated carbon by co-thermolysis of rice straw and oil sludge is proposed. Co-thermolysis of rice straw and oil sludge was carried out in a tubular furnace made of stainless steel with a height of 250 mm and an inner diameter of 25 mm. A mixture of 9 g of rice straw and 1 g of oil sludge is placed in the oven, carbonization is carried out at temperatures of 350-500°C. Activation of the carbonizate was carried out with water vapor at ratios of 1-4:1 and at temperatures of 750-900°C. The microstructure of the obtained activated carbon was studied by scanning electron microscope. The optimal condition for the production of activated carbon by co-thermolysis of rice straw and oil sludge is a carbonization temperature of 500°C with a duration of 100 minutes, activation of carbonization at a temperature of 850°C and a ratio of water:carbonizate = 2:1. The iodine adsorption activity of activated carbon obtained in this way is 94.03%. The resulting product corresponds to the activated carbons BAU-MF, BAU-A and BAU-Ats.

**Key words:** carbonization, activation, rice straw, oil sludge, activated carbon.

ZH. S. AKHMETKARIMOVA<sup>1</sup>, G. SH. ZHAKSYBAEVA<sup>1</sup>,  
M. G. MEYRAMOV<sup>1</sup>, G. N. MUSINA<sup>2</sup>, ZH. K. BOGZHANOVA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan,  
Karaganda, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Karaganda state technical university, Karaganda, Kazakhstan

### OPTIMIZATION CHROMATOGRAPHY METHOD TO IDENTIFY THE COMPOUNDS ANTHRACENE OIL OF COKE CHEMICAL PRODUCTION

**Abstract.** Anthracene oil is obtained by vacuum fractionation from coal tar from corporation "ArcelorMittal Temirtau". The product was purified from resinous components by column chromatography. The physicochemical characteristics of anthracene oil from corporation "ArcelorMittal Temirtau" are investigated. Using the methods CMS and GLC analysis components of the hydrogenation products were determined. It is found that use the catalyst of iron-containing composite the carrier of carbon allows to increase the degree of conversion of hydrocarbon derivatives.

**Key words:** hydrogenation, anthracene oil, temperature, hydrogen pressure, catalyst.

Today, in many countries of the world, research and pilot works are continuing on the improvement and improvement of some indicators. These are separate stages in the processing of solid and heavy hydrocarbon feedstock and liquefaction products. This can significantly improve the efficiency of the method as a whole.

In industry, anthracene oil is obtained from coal tar. Coal tar is a complex mixture of organic compounds. The main components are aromatic hydrocarbons and heterocyclic, sulfur, oxygen and nitrogen compounds. By chemical properties, all compounds of the resin are divided into three groups: neutral, acidic and basic.

Anthracene oil is a fraction of a greenish-yellow color obtained during the distillation of coal tar, boiling away within 280-360°C (up to 400°C), its density is 1.09-1.10 g/cm<sup>3</sup>. It is a complex mixture of high-boiling, mainly aromatic, compounds, the main of which are anthracene (5% content), phenanthrene - anthracene isomer (20%) and carbazole (6%). When cooled anthracene oil stands out soft mass, the main part of which is anthracene. Anthracene oil is used to isolate anthracene, phenanthrene, to produce carbon black. Anthracene oil is one of the best wood preservatives, so it is used for preparing sleeper impregnation oil.

The feedstock was used coal tar received in the company of "ArcelorMittal Temirtau" selected distillation. The tar yield in the production of coke is 6-8% of dry coal. Consequently, the released resin is very similar in structure and appearance to functional groups and structural fragments with the organic mass of the original coal.

An analysis method has been developed for the chromatograph used, including the selection of a column, the testing of parameters (temperature regimes for the injector, detector and thermostat, pressure and gas flow rates). GLC analysis was carried out on a Crystallux 4000M chromatograph with a PID detector on a ZB-5 30m x 0.32mm x 0.25 $\mu$ m column. with thermostat temperature programming with a temperature of 60-28 $^{\circ}$ C at a temperature rise rate of 60 $^{\circ}$ C/min. Data processing was provided by the program «NetChromv. 2.1". In compiling the data-base of component composition, we used the results of the analysis of standard samples contained in the obtained resin fraction (tetralin, naphthalene, diphenyl, phenanthrene, anthracene), and a similar CMS analysis The CMS study was carried out on an HP 5890/5972 MSD instrument manufactured by Agilent (USA), on a DB-5ms capillary column 30m x 0.250mm x 0.50 $\mu$ m, in the temperature range 60-300 $^{\circ}$ C. Substance identification was performed using the NIST98 mass spectral database.

To work out the GLC method for the analysis of coal tar by company “ArcelorMittal Temirtau”, vacuum fraction was used to extract a fraction with a boiling point of up to 2100 $^{\circ}$ C/10mmHg. Tar mpurities greatly interfere with the analysis. Since they are deposited in the chromatograph injector and in a capillary column, in which the analyzed object is divided into separate components. Therefore, part of the obtained fraction was purified by the method of column chromatography on silica gel of the brand KSMG/0.15-0.3mm., eluent benzene-hexane 3:1. The resulting solution is evaporated under reduced pressure on a rotary evaporator to the required concentration. Optimal conditions have been established for this object by selection, under which the mixture is divided into individual components (figure 1) on the Crystallux 4000M chromatograph.

It is known that phenols and polyaromatic compounds are present in the sample. Therefore, mixed samples of the starting product with available phenol,

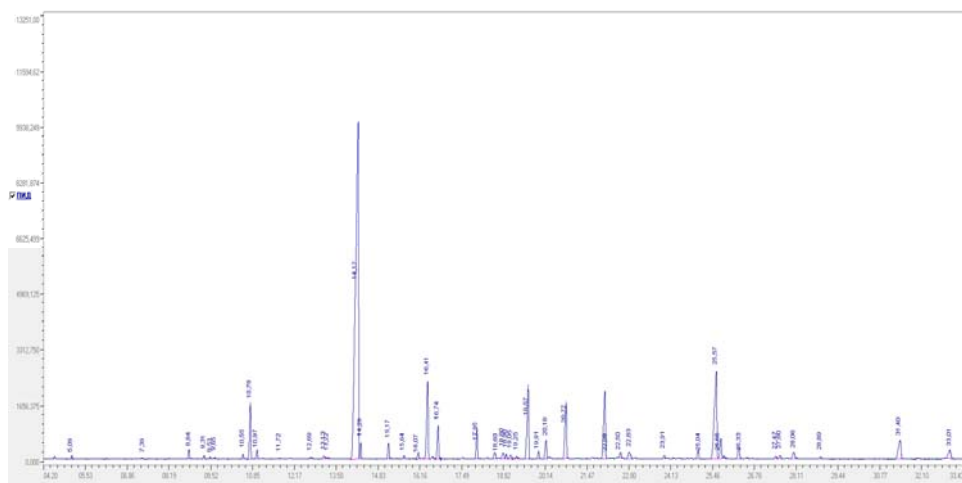


Figure 1 – Chromatogram of coal tar fraction (GLC analysis)

naphthalene derivatives, hydrogenated and individual polyaromatic hydrocarbons were prepared and analyzed. As a result, the main part of the composition of the fraction was determined.

The remaining components were determined using chromatato-mass spectro-metric analysis in close temperature and gas parameters on a DB-5ms column, an analogue of ZB-5 (figure 2) of the instrument HP 5890/5972 "Agilent".

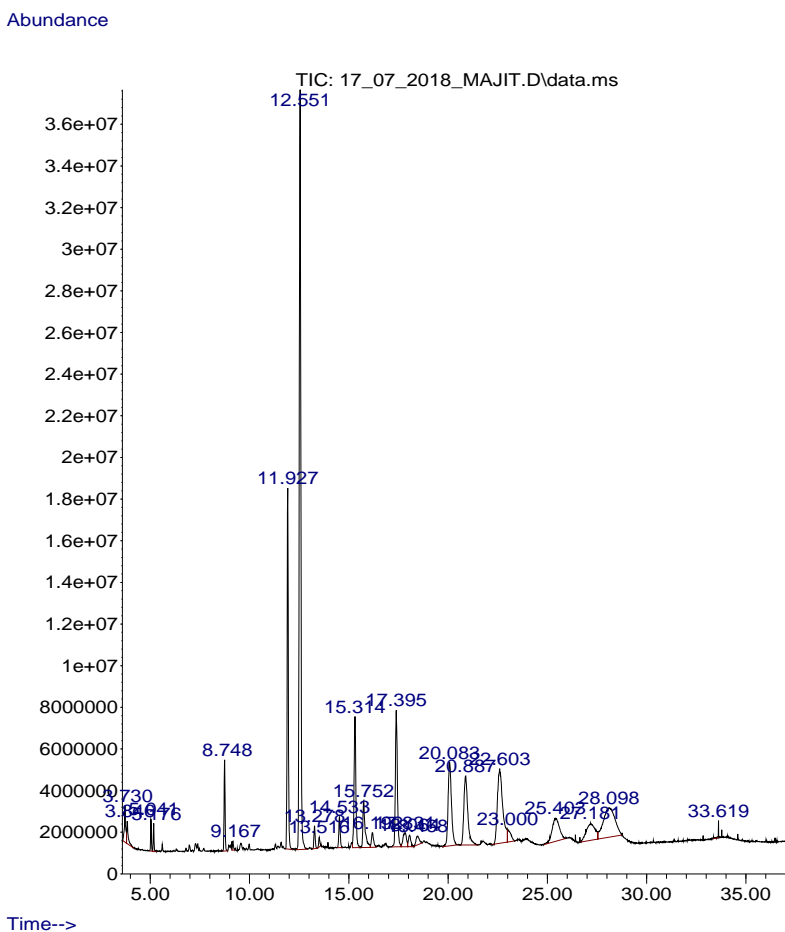


Figure 2 – Chromatogram of coal tar fraction (CMS analysis)

The study found that coal tar from company "ArcelorMittal Temirtau" is polyazeotropic-polyutectic system. Its composition contains resinous substances and pitch (up to 50%). The physicochemical characteristics of anthracene oil of company "ArcelorMittal Temirtau" were studied.

The study of the analysis results allowed to determine that the individual chemical composition of the anthracene fraction of coal tar consists of naphthalene and naphthalene derivatives, polyaromatic hydrocarbons (figures 3, 4).

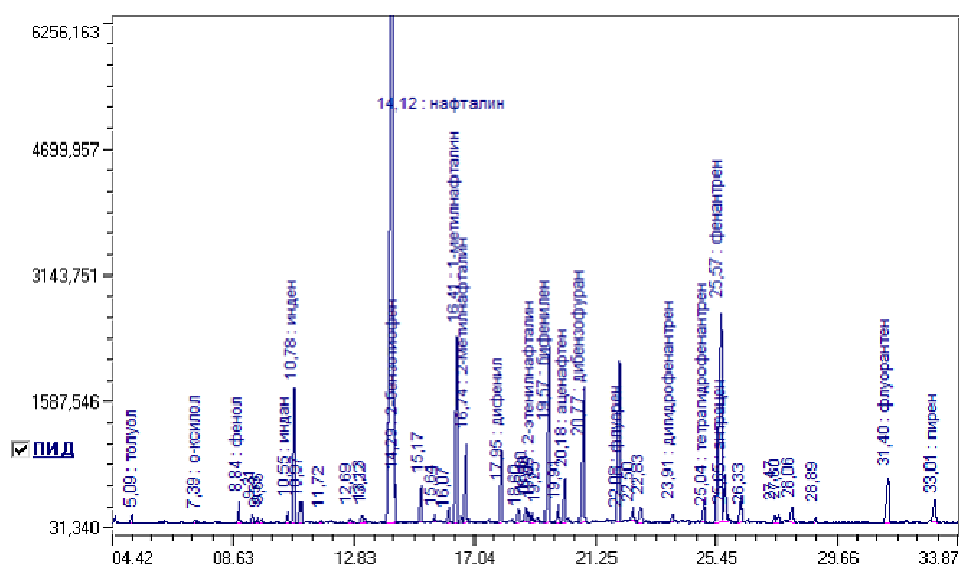


Figure 3 – Chromatogram of anthracene oil fraction

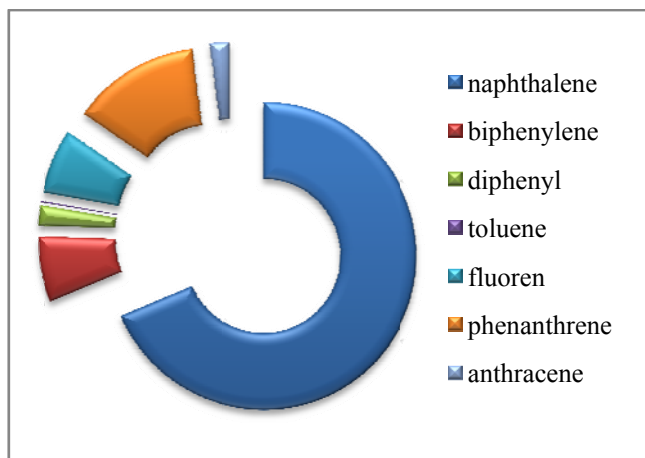


Figure 4 – Diagram of the main components of the hydrogenated oil fraction of anthracene oil

During the GLC analysis of the anthracene fraction of coal tar, the component composition was set: phenanthrene 9.77%, anthracene 1.54%, naphthalene derivatives > 50%, aromatics > 3%, phenol derivatives > 1%, biphenylene < 6%. The composition of the object under investigation is presented in table.

Mass component identified components is nearly 92% of the total weight of the tar. Unidentified compounds, which account for 8% of the total mass, are of no practical interest at this stage, since each of them accounts for less than 0.01%.

Component composition of the anthracene oil fraction

Component	Time, min	Concentration, %
phenol	8,84	0,42
indan	10,55	0,26
inden	10,78	3,02
naphthalene	14,12	46,58
2-benzothiophene	14,29	0,67
1 methylnaphthalene	16,41	5,07
2-methylnaphthalene	16,74	1,95
diphenyl	17,95	1,67
2-Etenylnaphthalene	19,05	0,30
biphenylene	19,57	5,44
acenaften	20,18	1,25
dibenzofuran	20,77	4,28
fluoren	22,08	5,35
dihydrofenanthrene	23,91	0,20
tetrahydrofenanthrene	25,04	0,58
phenanthrene	25,57	9,77
anthracene	25,65	1,54
fluoranthene	31,40	2,29
pyrene	33,01	0,92
Total	91,77	

Thus, the following main components are present in the high-boiling anthracene fraction of coal tar with a content of 1% and higher: acenaphthene, biphenylene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene. The first three components are concentrated in the absorption fraction and have a significant effect on the formation temperature. When changing the place of selection in the direction of decreasing temperature, the quality of the absorption oil will improve due to the relative increase in the content of methylnaphthalenes. The intermediate fraction 270–310<sup>0</sup>C, in which acenaphten, diphenylene and fluoren is concentrated, can be used as raw material for further processing to individual products.

*Financing source of research* was performed in the framework of the program-target research (№BR05236438) with the financial support of the Committee of science of the ministry of education and science of the Republic of Kazakhstan.



## REFERENCES

- [1] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Nurkenov O.A., and other // *Chemical Journal of Kazakhstan*. **2018**, 2. 93-99 (in Eng.).
- [2] Akhmetkarimova Zh.S. Theory and practice of processing of heavy hydrocarbon raw materials in Central Kazakhstan. Karaganda: "Form plus", **2016**. 365 p. (in Rus.).
- [3] Patent of the Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan №1863 for the utility model "Method for producing a composite catalyst based on coal sorbent and iron pentacarbonyl" Meyramov M.G., Fazylov S.D., Ordabaeva A.T., Ahmetkarimova Zh.S., Muldahmetov Z. M. **2016** (in Rus.).
- [4] Baikenov M.I., Baikenova G.G., Akhmetkarimova Zh.S. // *Solid Fuel Chemistry*. **2015**, 3, 22-28 (in Rus.).
- [5] Ordabaeva A.T., Akhmetkarimova Zh.S., Meiramov M.G., Khrupov V.A., Muldakhmetov Zh.H., Dyusekenov A.M., Ma Feng Yun. // *Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series*. **2017**, 3(87). 126-130 (in Rus.).
- [6] Gudun K.A., Akhmetkarimova Zh.S., Feng-Yung Ma, Baikenov M.I. // *Bulletin of the University*. **2013**, 1(69), 44-48 (in Rus.).
- [7] Gagarin S.G., Kirilina T.A., Krichko A.A. // *Solid Fuel Chemistry*. **1987**, 3, 110-114 (in Rus.).
- [8] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. // *European Applied Sciences*. **2013**, 3, 71-73 (in Eng.).
- [9] Akhmetkarimova Z.S., Musina G.N., Zhaksybayeva G.Sh. Oil products utilization: theory and practice. Volgograd: Publishing house of the Volgograd Institute of Management, **2018**. 120 p. (in Rus.).
- [10] Bogzhanova Zh.K., Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S., and other. // *Bulletin of the University*. **2016**, 1(69), 40-44 (in Eng.).
- [11] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Ordabayeva A.T., Muldakhmetov Zh.H., Zhakina A.Kh., Bakirova R.Ye. Hydrogenation of individual compounds (the product of science) // Certificate №009662 of state registration of rights to the object of copyright №2004, **2017** (in Rus.).
- [12] Ordabaeva A.T., Akhmetkarimova Z.S., Muldakhmetov Zh.H., Isabekova D.S. Kinetics and thermodynamics of the process of hydrodesulfurization of coal hydrogenation // *Sat. scientific tr. "Chemical thermodynamics and kinetics"*. Tver, **2018**. P. 279-280 (in Rus.).
- [13] Malyshev V.P. // *CUMR*. **2009**, 4(264), 61-71 (in Rus.).
- [14] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. // *Chemical Journal of Kazakhstan*. **2016**, 1. 331-336 (in Eng.).
- [15] Bogzhanova Zh.K., Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., and other // *News of NAS RK*. **2016**, 2, 23-29 (in Kaz.).
- [16] Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. // *Chemistry and processing of coal. M.: Chemistry*, **1988**, 336 p. (in Rus.).
- [17] Borah D., Barua M., Baruah M. K. // *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86.977-993 (in Eng.).
- [18] Karimova L., Karimov R. Equilibrium-kinetic analysis. M.: Lap Lambert Academic Publishing, **2014**, 65 p. (in Rus.).
- [19] Ctromberg A.G., Semchenko D.P. Physical chemistry. M.: Higher School, **1988**. 315 p. (in Russ).
- [20] Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. // *Solid fuel chemistry*. **2005**, 42, 67-70 (in Rus.).

**Резюме**

*Ж. С. Ахметкәрімова, Г. Ш. Жақсыбаева,  
М. Ф. Мейрамов, Г. Н. Мусина, Ж. Қ. Богжанова*

**КОКСОХИМИЯ ӨНДІРІСІНДЕ АНТРАЦЕН МАЙЫНЫҢ  
КОМПОНЕНТТІК ҚҰРАМЫН АНЫҚТАУДА  
ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ ӘДІСТЕМЕНІ ОҢТАЙЛАНДЫРУ**

«АрселорМиталл Теміртау» АҚ тас көмір шайырынан вакуумды бөлу арқылы антрацен майы алынды. Өнімді шайырлы заттардан тазарту бағаналы хроматографиямен жүргізілді. «АрселорМиталл Теміртау» АҚ антрацен майының физико-химиялық көрсеткіштерді зерттелінді.

ГСХ мен ХМС әдістемелерімен гидрлеу өнімінің компонентті құрамы дәйектенді. Темірқұрамды композитті катализаторды пайдалану көмірсутегі туындарының конверсия дәрежесінің жоғарлауына мүмкіндік беретіні анықталды.

**Түйін сөздер:** гидрогенизация, антрацен майы, температура, сутегі қысымы, катализатор.

**Резюме**

*Ж. С. Ахметкаримова, Г. Ш. Жаксыбаева,  
М. Г. Мейрамов, Г. Н. Мусина, Ж. Қ. Богжанова*

**ОПТИМИЗАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА  
ИДЕНТИФИКАЦИИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА  
АНТРАЦЕНОВОГО МАСЛА КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Вакуумным фракционированием из каменноугольной смолы АО «АрселорМиталл Темиртау» получено антраценовое масло. Проведена очистка продукта от смолистых компонентов колоночной хроматографией. Исследованы физико-химические характеристики антраценового масла АО «АрселорМиталл Темиртау».

Методами ХМС и ГЖХ анализа установлен компонентный состав продуктов гидрирования. Установлено, что применение железосодержащих композитных катализаторов на углеродном носителе позволяет повысить степень конверсии углеводородных производных.

**Ключевые слова:** гидрогенизация, антраценовое масло, температура, давление водорода, катализатор.

УДК 669.253 : 661.183.1

*Е. Е. ЕРГОЖИН<sup>1</sup>, Б. К. КАЛИЕВА<sup>1</sup>, К. М. КАЛМУРАТОВА<sup>1</sup>,  
К. А. САДЫКОВ<sup>1</sup>, Б. Е. БЕГЕНОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, Республика Казахстан,

<sup>2</sup>Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,  
Петропавловск, Республика Казахстан

## **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ $\text{Co}^{2+}$ СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА**

**Аннотация.** Исследована сорбция ионов  $\text{Co}^{2+}$  новыми сульфокатионитами на основе растительного сырья с глицидилметакрилатом и промышленным образцом ионообменника КУ-2х8 из растворов  $\text{CoSO}_4$ .

**Ключевые слова:** сорбция, катиониты, ионный обмен, растительное сырье.

Увеличение масштабов промышленной деятельности человека отрицательно сказывается на окружающей среде. Многие тяжелые металлы, в том числе и кобальт, проявляют высокую токсичность даже в следовых количествах и способны концентрироваться в живых организмах [1]. В отличие от органических соединений, подвергающихся процессам разложения, металлы лишь перераспределяются между природными средами и постепенно накапливаются в них. Ежегодный захват кобальта растительностью суши составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  % сухой массы [2]. Его поступление в окружающую среду, например, только в результате сжигания уже имеет следующую динамику, тыс.т.: 1900 г. – 1,0; 1970 г. – 2,6; 1980 г. – 5,5; 2000 г. – 8,7. Поэтому необходимо проведение дальнейших исследований по разработке новых методов очистки от ионов кобальта. В связи с этим актуальной проблемой является создание дешевых ионообменных материалов на основе доступных реагентов [3, 4].

Представляет интерес изучение сорбционных свойств синтезированных нами сульфированием возобновляемого целлюлозосодержащего сырья – хлопка (Х), пшеничной соломы (С) и камыша (К) серной кислотой и последующей химической модификацией полученных продуктов глицидилметакрилатом (ГМА).

Цель работы – исследование сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$  новыми сульфокатионитами на основе растительного сырья и ГМА.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Статическая обменная емкость по 0,1 н. раствору NaOH сульфокислых катионитов КС-ГМА-Х, КС-ГМА-С и КС-ГМА-К составляет соответственно 5,8; 6,6 и 6,1 мг-экв/г.

Сорбцию ионов  $\text{Co}^{2+}$  из растворов  $\text{CoSO}_4$  катионитами в  $\text{H}^+$ -форме изучали в статических условиях при комнатной температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,

варьируя продолжительность извлечения от 5 ч до 7 сут, рН растворов от 1,3 до 5,7 и содержание в них кобальта от 23 до 101 мг/л. Обменную емкость рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом атомной адсорбции.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выбора ионита, наиболее селективного к ионам  $\text{Co}^{2+}$ , изучены сорбционные свойства синтезированных на основе растительного сырья и ГМА сульфокатионитов в зависимости от концентрации и рН растворов  $\text{CoSO}_4$ , а также продолжительности процесса (рисунки 1–3). Для сравнения был взят также промышленный сильнокислотный сульфокатионит КУ-2х8 со средней степенью сшивки.

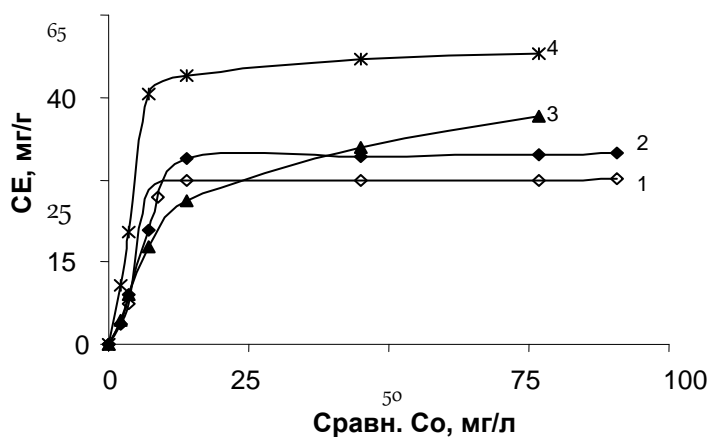


Рисунок 1 – Изотерма сорбция ионов  $\text{Co}^{2+}$  сульфокатионитами КС-ГМА-Х (1), КУ-2х8 (2), КС-ГМА-К (3) и КС-ГМА-С (4). Продолжительность 7 сут.

Как показано на рисунке 1, увеличение содержания кобальта в исходных растворах приводит к возрастанию сорбционной емкости (СЕ) всех ионитов. Однако более высокую извлекающую способность проявляет сульфокатионит, полученный из пшеничной соломы ( $\text{CE} = 40,34$  мг/г). Емкость других катионитов ниже и составляет для КУ-2\*8, КС-ГМА-К и КС-ГМА-Х соответственно 30,4; 28,4 и 21,87 мг/г. Величина СЕ анионитов на основе ГМА и различных полиаминов по ионам  $\text{Co}^{2+}$  колеблется в пределах 1,3–3,2 мг-экв/г, а обменная емкость полиэлектролита, полученного из ГМА и поли-2-метил-5-винилпиридина, не превышает 25мг/г  $\text{Co}^{2+}$  [5].

Одним из основных факторов, определяющих реакции ионного обмена между ионами металла и сорбентом, является значение рН раствора. Из зависимостей СЕ сульфокатионитов от кислотности среды (рисунок 2).

Установлено что более полное поглощения ионов  $\text{Co}^{2+}$  наблюдается при рН 5,7, а при рН=1,3 происходит снижение их извлекающей способности.

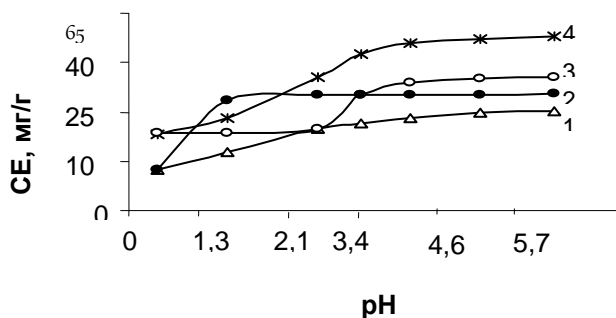


Рисунок 2 – Зависимость сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$  сульфокатионитами КС-ГМА-Х (1), КУ-2\*8 (2), КС-ГМА-К (3) и КС-ГМА-С (4) от кислотности среды (7 сут,  $C_{\text{Co}}=101$  мг/л)

Катионит КУ-2х8 эффективно извлекает ионы  $\text{Co}^{2+}$  при 1,3-5,7, а сульфокатиониты на основе растительного сырья и ГМА – в более узком интервале рН 3,4-5,7.

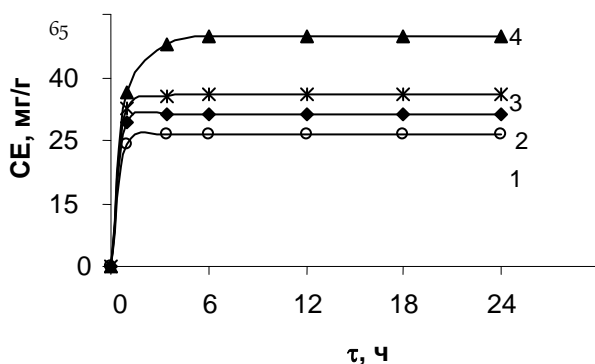


Рисунок 3 – Зависимость сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$  сульфокатионитами КС-ГМА-Х (1), КУ-2х8 (2), КС-ГМА-К (3) и КС-ГМА-С (4) от продолжительности их контакта с раствором  $\text{CoSO}_4$  (рН=5,7,  $C_{\text{Co}}=101$  мг/л)

Из рисунка 3 видно, что все сульфокатиониты обладают высокими кинетическими свойствами в начальный период сорбции. Равновесное состояние между раствором  $\text{CoSO}_4$ , содержащим 101 мг/л кобальта и имеющим рН 5,7, и катионитами КУ-2х8 и КС-ГМА-Х устанавливается за 1 ч, а ионитами КС-ГМА-С и КС-ГМА-К за 3 ч. Для достижения равновесия на активированном углеродном волокне требуется более длительное время контакта – 1,5 сут [1].

Таким образом, сульфокатиониты на основе растительного сырья и ГМА обладают высокими сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ .

Особенно перспективным для их извлечения из  $\text{Co}^{2+}$  сточных вод никель – кобальтового производства является катионообменник, синтезированный из пшеничной соломы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Валинурова Э.Р., Кадырова А.Д., Шарафиева Л.Р., Кудашева Ф.Х. Использование активированных углеродных материалов для очистки сточных вод от ионов Ni(II), Co(II) и Cu(II) // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. II. – С. 1822-1825.
- [2] Передерий О.Г., Микшевич Н.В. Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии. – М.: Металлургия. 1991. – 192 с.
- [3] Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. – Алма-Ата: «Наука» КазССР, 1986. – 304 с.
- [4] Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты. – Алма-Ата: «Наука» КазССР, 1979. – 304 с.
- [5] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. – Алматы: Эверо, 2004. – 271 с.

#### REFERENCES

- [1] Valinurova Je.R., Kadyrova A.D., Sharafieva L.R., Kudasheva F.H. Ispol'zovanie aktivirovannyh uglevodnyh materialov dlja ochistki stochnyh vod ot ionov Ni(II), Co(II) i Cu(II) // Zhurnal prikladnoj himii. 2008. Vol. 81, vyp. II. P. 1822-1825.
- [2] Perederij O.G., Mikshevich N.V. Ohrana okruzhajushhej sredy na predpriyatijah cvetnoj metallurgii. M.: Metallurgija. 1991. 192 p.
- [3] Ergozhin E.E., Menligaziev E.Zh. Polifunkcional'nye ionoobmenniki. Alma-Ata: «Nauka» KazSSR, 1986. 304 p.
- [4] Ergozhin E.E. Vysokopronicaemye ionity. Alma-Ata: «Nauka» KazSSR, 1979. 304 p.
- [5] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Polijelektrolity na osnove glicidilmetakrilata i ego sopolimerov. Almaty: Jevero, 2004. 271 p.

#### Резюме

*Е. Е. Ергожин, Б. К. Калиева, К. М. Калмуратова, К. А. Садыков, Б. Е. Бегенова*

#### ӨСІМДІК ШИКІЗАТЫ МЕН ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТ НЕГІЗІНДЕГІ АЛЫНҒАН СУЛЬФОКАТИОНИТТЕРМЕН $\text{Co}^{2+}$ ИОНДАРЫН БӨЛІП АЛУ

Өсімдік шикізаты мен глицидилметакрилат негізінде алынған жаңа сульфокатиониттердің  $\text{Co}^{2+}$  ионының  $\text{CoSO}_4$  ерітіндісіндегі сорбциясы зерттелді, салыстырмалы түрде ионалмастырғыш КУ-2x8 өнеркәсіптік үлгісі алынды.

**Түйін сөздер:** сорбция, катиониттер, ион алмасу, табиғи шикізат.

#### Summary

*E. E. Ergozhin, B. K. Kalieva, K. M. Kalmuratova, K. A. Sadykov, B. E. Begenova*

#### EXTRACTION OF $\text{Co}^{2+}$ IONS BY SULFOCATIONIONITES BASED ON VEGETABLE RAW MATERIALS AND GLYCIDYLMETHACRYLATE

Sorption of  $\text{Co}^{2+}$  ions by new sulfocationionites based on plant materials with glycidyl methacrylate and an industrial sample of KU-2x8 ion exchanger from  $\text{CoSO}_4$  solutions was studied.

**Key words:** sorption, cation exchangers, ion exchange, plant materials.

*T. V. KHARLAMOVA*

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

**"GREEN" DIRECTIONS  
MICROWAVE EXTRACTION  
IN CHEMISTRY OF NATURAL COMPOUNDS  
2-nd Report: Environmental factors of microwave extraction**

**Abstract.** The last decade marked by intensive use of microwave radiation for solving various problems of analytical chemistry, which one of the directions is extraction. At present, microwave extraction (microwave-assisted extraction (MAE)) has been taking the position of one of the most effective methods for the isolation of natural and biologically active compounds. The current trend of its development is the development and implementation of innovative approaches to the extraction of biologically active substances that comply the principles of "green chemistry". Factors affecting the environmental friendliness of microwave extraction include those associated with hazardous reagents, the amount of waste, safety, energy consumed and environmental impact.

**Keywords:** natural compounds, microwave extraction, environmental factors.

**Introduction.** Since the first using of microwave process in chemistry, when in 1975 Adu-Samra et al. [1] it used for the laboratory analysis of trace amounts of metals in biological media the microwave chemistry has leaped forward. Microwave radiation has found practical use in sample preparation [2, 3], for extraction [4-8], drying plant objects [9], thermal decomposition of plant biomass [10], in particular hydrolysis of plant biomass in order to produce biofuel (bioethanol), and also for enzymatic [11] and acid hydrolysis [12, 13], wood pyrolysis [14], delignification, such as rice husk [15] and beech wood [16]. After appearance of the first works of using microwave radiation in organic synthesis, in 1986 [17, 18], the intensive studies of microwave processing on the course of chemical reactions and chemical modification of plant materials were initiated.

At present, microwave extraction (microwave-assisted extraction (MAE)) has been taking the position of one of the most effective methods for the isolation of natural compounds. The trend of its development is to develop and implementation of innovative approaches in accordance with the principles of "green chemistry" [19,20]. One of its areas of development is the reduction or abandonment of the use of hazardous and toxic chemicals, the use of cleaner and less polluting processes, the prevention of pollution in the initial stages of process planning and the responsibility for the products produced [21, 22].

## DISCUSSION

**1. Environmental factors of microwave-assisted extraction.** Assessing the friendliness of microwave extraction to the "green" factors affecting the environmental friendliness of MAE should be attributed to those associated with

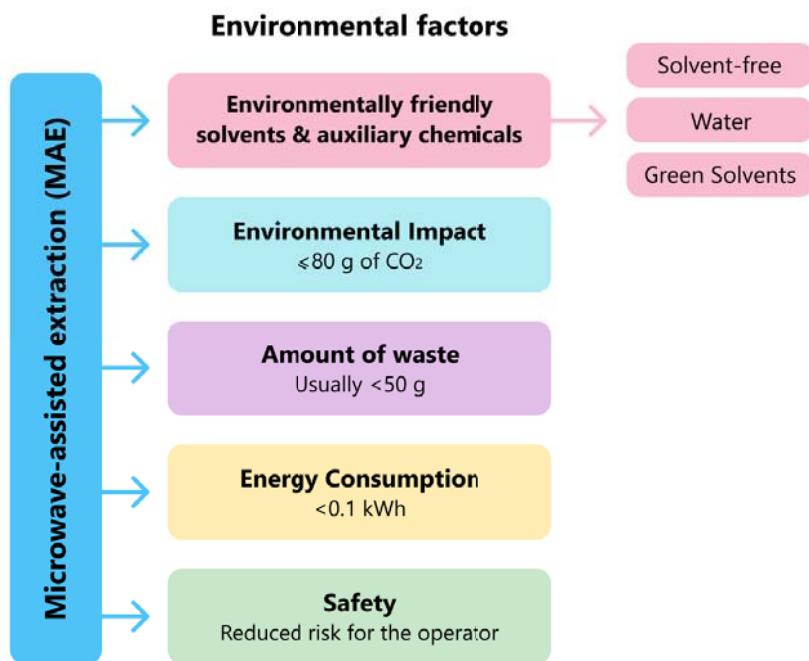


Figure 1 – Environmental factors of microwave-assisted extraction

hazardous chemicals (solvents and auxiliary chemicals), the amount of waste, safety, energy consumption and environmental impact (figure 1).

Most of the research to find more “green” methods of MAE, aimed at making chemical processes more environmentally friendly, emphasize the need to use safer, less toxic and more benign solvents, or the elimination of solvents, as well as reducing 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.

**2. Environmentally friendly solvents and auxiliary chemicals.** One of the main environmental problems in analytical chemistry is the need to use solvents. Since the application of methods without solvents [23] is not always possible, solvents should be selected taking into account environmental requirements.

Currently, there are several guidelines developed by pharmaceutical companies on the choice of solvents [24-26], which can provide some tips for optimization techniques from the point of view of solvents. The key provisions adopted in these guidelines are based on environmental, health and safety criteria. The result of the assessment is the categorization of the solvent as “recommended”, “recommended or problematic?”, “Problem”, “problematic or dangerous?”, “Dangerous” and “highly dangerous”. Usually the “recommended” solvents are water, alcohols and some esters. Hazardous or very dangerous hydrocarbons, chlorinated solvents and some esters. There are some ways to combine them into one direc-

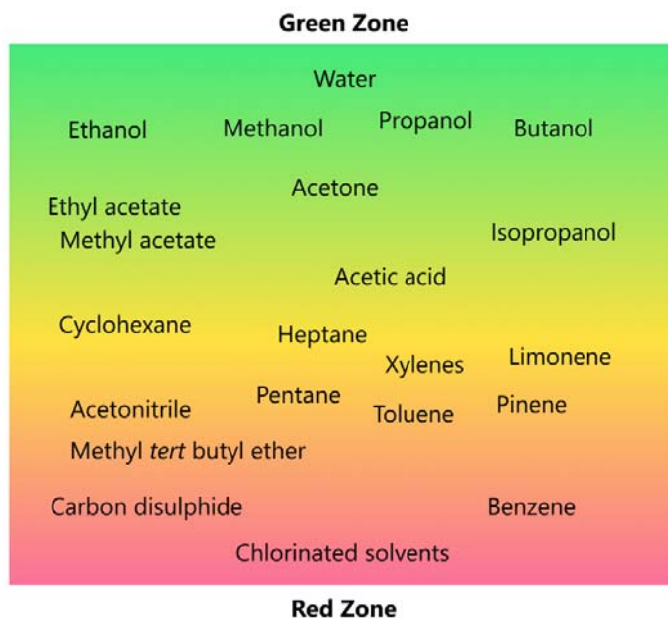


tory and include “less common” solvents [27]. The advantage of using these solvent selection guides is that it is easy to interpret the result of the evaluation. The main disadvantage is that these results are available for a limited amount of solvents. For example, in the publication Prat D. with co-authors [27] a selection guide of common solvents has been elaborated, based on a survey of publically available solvent selection guides. In order to rank less classical solvents, a set of Safety, Health and Environment criteria is proposed, aligned with the Global Harmonized System (GHS) and European regulations. A methodology based on a simple combination of these criteria gives an overall preliminary ranking of any solvent. This enables in particular a simplified greenness evaluation of bio-derived solvents.

Another solvent-based approach is based on cluster analysis [28], which grouped 151 solvents into three clusters according to their similarity in properties. The first and least green cluster consists of "non-polar and volatile" solvents, the second cluster is intermediate from the point of view of "greenness" - these are non-polar and non-volatile solvents and the third, consisting of more "green" polar solvents. Unlike other solvent selection guides, this is the most flexible manual because it allows the user to select solvents for analysis, evaluation criteria, and their relative importance.

For example, in publications [27, 29-32] discussed the environmental characteristics of the solvents used, and in table1 summarizes the "greenness" of the solvents used in analytical applications.

Table 1 – The scheme showing greenness of solvents commonly used in analytical chemistry [28, 33]



Traditionally used solvents for extraction, including extraction by the Soxhlet apparatus, include ethanol, methanol, acetone, hexane, dichloromethane, tetrahydrofuran, acetonitrile, xylene, toluene, chloroform, toluene, ethyl acetate, diethyl acetate, benzene, and their mixtures in different proportions. The choice of solvent for MAE depends on the solubility of the analyzed analyte, the interaction of the solvent and the plant matrix and the microwave absorbing properties of the solvent. Accordingly, the solvent must have a high selectivity, eliminating the extraction of undesirable components. The key role in microwave extraction is played by the dielectric properties of the solvent, since both the efficiency and selectivity of MAE strongly depend on the dielectric constant of the extracting solvent or its mixture [3-5, 34]. As a rule, when MAE in most cases, solvents or solvent mixtures are used with good heating efficiency under the action of microwaves (with a high  $\tan \delta$  value). For MAE, the use of water is described, for example, for the extraction of phenolic compounds and flavanoids from the leaves of *Pistacia lentiscus* var. [35], alkaloids (corilagin, geraniin) from *G. Sibiricum* Linne [36]], alcohols, esters, fatty acids and ketones from

*Vernonia amygdalina* leaves [37], as well as aqueous organic solvents. In particular, acetone, ethanol and methanol and their aqueous-organic systems are more often used for extraction than the corresponding monocomponent solvent systems. Thus, the use of aqueous methanol is described for the extraction of phenolic acids, anthocyanins, coumarins, alkaloids, aqueous ethanol is used for the extraction of phenolic compounds, flavonoids, anthraquinones, coumarins, saponins, alkaloids, genepoidic and chlorogenic acids, fatty acids, diterpenes, catechins. The efficiency of extraction is also influenced by the percentage ratio of alcohol-water of the extracted solvent mixture [5, 38, 39].

Solvent toxicity is also evaluated when choosing a suitable solvent for MAE. When extracting oleanolic acid from *Gymnema sylvestre*, ethanol is not toxic, so it was chosen in favor of n-butanol, despite the fact that using the latter has a higher yield [40]. In general, ethanol is by far the most used solvent and a good microwave absorber, which is suitable for extracting many active compounds from plants [41].

In the case of using the NEMI pictogram in assessing the environmental friendliness of the MAE, it is necessary to take into account the requirements that none of the chemicals are on the list of persistent, bioaccumulative and toxic chemicals and that none of the chemicals are listed in the applicable procedure in the D, F, P or U hazardous waste lists (Resource Conservation and Recovery Act (RCRAs)) (<https://www.epa.gov/>).

In MAE natural compounds, it is also possible to use acids and bases as various auxiliary chemicals. In addition to water and water-organic mixtures, acidic water or water-alcohol mixtures are used in MAE [42, 43]. So, for the separation of phenolic compounds from *Dactylis glomerata*, *Festuca rubra* L., *Festuca ovina* L., *Bromus inermis* and *Bromus marginatus*, *Hypericum perforatum*, *Thymus vulgaris* L., *Tilia cordata*, *Uncaria tomentosa* used an aqueous

solution of HCl (2 mol/l HCl) [42], for the extraction of anthocyanins from Purple corn (*Zea mays* L.) used a mixture of 15 M HCl:95% ethanol in a ratio of 15:85 [43], and for phenolic compounds from the peel of grapes - a mixture of ethanol – water 50:50 (v/v) with 0.8% (v/v) HCl [44], 140 ml of water at pH 5 (adjusted with citric acid) with Enzyme concentration of 1.82% v/v [45] were used to extract the oil from *Isatis indigotica* seeds using the MAAEE method (Microwave assisted aqueous enzymatic extraction).

Also at MAE, it is possible to use solutions of alkalis and ammonia. In the article [46], described using the hexane:ethanol (1:3) as solvent mixture with 0.05 mol/L of NaOH solvent for extraction of Solanesol from tobacco leaves. The authors of study [47] used 50-60% ethanol with 1-2 % ammonia solution to extract glycyrrhizic acid from licorice root. The results of the assessment of the "greenness" of some acids and bases used in analytical chemistry are presented in table 2.

Table 2 – Greenness of acids and bases used in analytical chemistry.  
Based on the GSK selection guide [33, 48].

<b>Green Zone</b>	
Hydrochloric acid	Carbonates & biocarbonates
Hydrobromic acid	Potassium & sodium acetates
Acetic acid	Sodium hydroxide
Phosphoric acid, diluted	Potassium hydroxide
Sulfuric acid, diluted	
Benzoic acid	Pyridine
Sulfuric acid	
Phosphoric acid	Ammonia
Formic acid	Triethylamine
Perchloric acid	Sodium amide
Nitric acid	Dicyclohexylamine
	Imidazole
<b>Red Zone</b>	

When assessing environmental friendliness using the NEMI pictogram, 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, therefore this factor of “greenness” of the auxiliary chemicals used should also be considered.

Most of the solvents used are included in the lists of hazardous or toxic wastes (Toxic Release Inventory (TRI) and Resource Conservation and Recovery Act (RCRAs) F, K, P, and U lists. (<https://www.epa.gov>) for which good disposal

methods are needed. For most of the solvents included in the analysis, distillation is useful. Spent solvents widely used in analytical chemistry, such as acetonitrile, tetrahydrofuran, acetone, acetic acid, cyclohexane or toluene, must be distilled. Wastes resulting from methanol use, ethanol, pentane, hexane or heptane, should be processed by incineration [28].

One of the MAE options is Solvent-free microwave extraction. In SFME procedures, water or other reagents are not added as extractants. SFME is based on the fact that water naturally contained in plant cells, heats up under the action of microwaves, and thus, direct internal change leads to an increase in pressure inside the plant cells, causes heat to be transferred from the inside of the plant cell, causing the cell to expand and break down walls, which ultimately causes the release of target analytes. Another focus is the use of green solvents, such as water, ILs, DESs, and SUPRASs.

**3. Amount of waste.** From the point of view of analytical chemistry, the amount of waste depends on the amount of reagents used. The amount of solvent used and the characteristics of the plant matrix are critical to the effectiveness of MAE. The volume of solvent must be sufficient to ensure that the plant matrix is completely immersed in the solvent during the entire extraction time. In most cases, a higher ratio of solvent volume to solid matrix may be effective with conventional extraction methods, however, with MAE, a higher ratio may result in lower sample recovery, which may be due to inadequate mixing of the solvent using microwaves.

Such characteristics of the matrix as the size of the sample particles and the state in which it is presented for the MAE can have a tremendous effect on the extraction of compounds. Fine powders can increase the extraction process, providing a large surface area, which provides better contact with the solvent, as well as more allow for improved or significantly used. As a rule, studies provide data on the size of extractable particles of the plant matrix and/or the liquid/solid ratio.

If we consider the data presented in [39] on average, the ratio of liquid/solid is in the range from 10 ml/g to 20-25 ml/g. However, depending on the raw material used and the MAE method, this ratio may vary and in analytical procedures the volume of solvent used may be from 5 to 140 ml [49]. The typical volume used is in the range of 5-50 ml, at which about 50 g of waste is generated, which is consistent with the fourth requirement in assessing the environmental performance of the NEMI profile ([www.nemi.gov/](http://www.nemi.gov/)), which is that less than 50 grams of waste.

**4. Energy consumption.** Energy is a complex parameter that needs to be assessed. It is included in the Rayne and Driver [50] profile and Eco-scale by Aken K.V., Strekowski L., Patiny L. [51]. Energy costs are among the Penalty points in Eco-Scale and are estimated as the energy consumption per sample (as kWh) (table 3).

Table 3 – Penalty points applied for the calculation of final analytical Eco-Scale score [52]

	Sub-Total Panalty Points	Total Panalty Points
Energy	Instruments	
	< 0.1 kWh per sample	0
	< 1.5 kWh per sample	1
	> 1.5 kWh per sample	2

The values of the Panalty Points indicator are calculated based on the data in the table from 0.1 to 1.5 kWh in order of increasing penalties and decreasing “greenness”. Analysis of the literature data showed that most of the presented research works on the MAE extraction did not provide data on energy costs. As an example, one can cite the data on solvent-free microwave extraction (MAF) extraction with MAE [53-55]. This method of extraction is specifically designed to obtain essential oils from plant material [55]. The main advantage of this method is that it includes a shorter extraction time and low energy consumption. In addition, the yield of essential oil and its composition are maintained near the control values obtained by the classical method of hydrodistillation (HD). The temperature of the material does not exceed 100 °C, and the forced evaporation of water has two main effects: the dehydrating effect due to evaporation and the change in the strength of cell walls, which contributes to their destruction [53]. Water as a solvent is particularly interesting in the extraction of tea polyphenols, since it is directly related to the procedure for consuming tea infusions [56]. Comparison of indicators with conventional water extraction and MAE for the extraction of polyphenols, and it was shown that the extraction time was reduced from 45 to 15 minutes, and the energy consumption, in the case of MAE, was 3 times smaller.

In a paper [57] describes the use of the organic acid extracting system (PMAE). Extraction of active ingredients from Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) using the PMAE method (30 g of raw materials, extraction time 15 minutes, power - 100 W, at atmospheric pressure) and hydrodistillation (500 g of 3 h in a conventional apparatus (until no more essential was obtained) showed that these methods were respectively 2 kW h for HD, and 0.1 kW h for PMAE.

Some examples found in the literature show an estimated energy consumption of about 0.75-2.5 kWh for conventional extraction, 0.75-2 kWh for hydrodistillation (HD), and 0.04±0.25 kWh for SFME, water extraction (microwave-assisted water extraction (MWE) and microwave-assisted aqueous extraction (MAAE)) [5,53,56,57].

Energy is associated with time. Extraction time is another factor whose influence must be taken into account. The long process of extraction requires additional energy costs. Optimization of the extraction time is an important factor in the efficiency of the process, since the extraction time can vary depending on

the part of the plant used and the type of microwave extraction. The dielectric properties of the solvent also affect the exposure time. Solvents such as ethanol, methanol and water can be very hot with longer exposure, thereby increasing the risk of destruction of the thermolabile components.

Thus, it was shown in [39] that the extraction time varies from 15 sec to 60 min, but on average, 10-20 min is sufficient for extraction. For example, it took 60 min to extract the active ingredients from *Pistacia lentiscus* var. [35], silymarin from *Silybum marianum* L. [58] or phenolic compounds from *Quercus robur* L. [59], and in a number of studies, good results were obtained in 15-90 sec [60-67], for example, 30-40 sec it was sufficient to extract phenolic compounds from peanut peel [61], genepozidnoe and chlorogenic acids [64], oleic, linoleic and palmitic acids and steroids from *Rodgers aesculifolia* Batal [65], 49-60 sec to extract phenolic acids from mandarin peel [60], pinostorobin from leaves of *Pigeonpea* (*Cajanus cajan* (L.) Millsp.) [62], polyphenols from *Pistacia lentiscus* L. [66], flavonoids from *Terminalia chebula* Retz [67], 90 sec to extract alkaloids from *Stephania sinica* [63].

As a rule, the time used for MAE is much lower than in the traditionally used methods of extraction. Microwave heating has a completely different nature than convection and its important advantages include: heating occurs throughout the volume of the material, and the thermal conductivity of the material does not matter; the change in temperature of the material being heated occurs without inertia in accordance with the change in input power; the possibility of dynamic temperature control during the experiment; the ability to quickly raise the temperature of the material to the specified values; the absence of a heat transfer agent eliminates the possibility of sticking to the material.

An analysis of the SFME method, presented in [53], showed that the SFME requires only a few minutes of heating and less than 30 min. extracts from the same material. The SFME needs less than 0.5 kWh.

Most of the data on the comparative analysis of traditional methods of extraction and MAE confirms that the MAE method consumes significantly less energy than traditional approaches.

**5. Environmental impact.** Another factor affecting the environmental friendliness of microwave extraction is its environmental impact. As an indicator, a number of studies provide data on the amount of CO<sub>2</sub>.

The amount of CO<sub>2</sub> released into the atmosphere can be calculated on the assumption that 800 g of CO<sub>2</sub> is released into the atmosphere to produce 1 kWh as a result of burning fossil coal or fuel [56].

There are several publications that evaluate this factor [53, 56, 57]. Regarding environmental impact, in [53] it was shown that it was (3600 g CO<sub>2</sub>/g of essential oil) than for SFME (200 g CO<sub>2</sub>/g of essential oil). The article [57] reports that the amount of carbon dioxide emitted into the atmosphere during rosemary extraction is significantly higher with conventional distillation (1600 g) than with the use of portable microwave assisted extraction apparatus (PMAE) (80 g).

Thus, from the available data it can be concluded that CO<sub>2</sub> emissions for hydrodistillation are on average 1600-3600 g [53, 57], 600 g CO<sub>2</sub> for conventional water production [56], 200 g CO<sub>2</sub> for the MWE method [56] and 80 g CO<sub>2</sub> using PMAE [57] was released into the atmosphere.

**6. Safety.** The initial use of household appliances or their modified systems for microwave extraction was associated with a number of factors affecting safety. So, when using a “closed” system, the pairs formed during acidic microwave processing are contained inside the vessel, and high pressure inside the vessel reduces the safety of the process and creates the risk of an explosion, the procedure eliminates the addition of reagents or solvents during operation, and the working vessel must be cooled to its opening to avoid loss of volatile components. In addition, when using microwave energy, there are requirements for the materials used that can withstand high temperatures. An “open” system operating at atmospheric pressure, in contrast to a “closed” system, reduces some of the security problems, since it operates under milder conditions and is considered more suitable for extracting thermolabile compounds. This system has a higher sample throughput, and more solvent can be added to the system at any time. However, in both cases control over temperature and pressure was excluded, the use of mixing and regulation of the power used was limited, etc. All the shortcomings of using household appliances for research purposes led to the creation of more convenient and safer microwave installations. The rapid development of microwave chemistry prompted the company to develop improved microwave systems and related tools for the process of extraction, synthesis, sample preparation, drying, etc.

For more than 20 years of experience in the field of microwave chemistry instrumentation and the development of the latest industrial technology, the modern instrumentation of the MAE method provides a number of undoubted advantages over the use of conventional or modified household microwave systems.

Compared with household microwave ovens, laboratory options provide the ability to control the temperature, pressure of the reaction mixture and the power of the radiation used, they create a uniform and stable field and have mixing systems. Some systems can in real time; directly display the workflow, be equipped with a sensor for the presence of solvent vapors in the working chamber and other functions. This provides the possibility of uniform heating of the reaction mixtures. Rapid heating and rapid cooling system at the end of the process allows you to control the heating time, which results in reproducible results. Much attention is paid to the safety of equipment. In addition to special extraction vessels for extraction, the devices have a safe external control from a personal computer; easy to use program window interface [68-73].

**Conclusion.** With regard to safety issues, the use of microwave energy can pose a risk to inexperienced analysts, especially when working with toxic organic solvents and aggressive concentrated acids. As a rule, small weights of raw materials and volumes of solvent or their mixtures, short-term use of microwave

energy are used in MAE analytical procedures. In the case of a carefully planned experiment performed according to the technical information provided on the instruments, the extraction protocols used, the amount of reagents and the practical implementation of the experience under the supervision of an experienced specialist, the safety risks are negligible.

#### REFERENCES

- [1] Abu-Samra A., Morris J.S., Koirtiyohama S.R. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven // *Analytical Chemistry*. 1975. Vol. 47, Issue 8. P. 1475-1477.
- [2] Smith F.E., Arsenault E.A. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry // *Talanta*. 1996. Vol. 43, Issue 8. P. 1207-1268.
- [3] Letellier M., Budzinski H. Microwave assisted extraction of organic compounds // *Analisis*. 1999. Vol. 27. P. 259-271
- [4] Chan C.-H., Yusoff R., Ngoh G.-C., Kung F.W.-L. Microwave-assisted extractions of active ingredients from plants // *Journal of Chromatography A*. 2011. Vol. 1218, Issue 37. P. 6213-6225.
- [5] Mandal V., Mohan Y., Hemalatha S. Microwave assisted extraction - An innovative and promising extraction tool for medicinal plant research // *Pharmacognosy Reviews*. 2007. Vol. 1, N 1. P. 7-18
- [6] Luque-García J.L., Luque de Castro M.D. Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pre-treatment going? // *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*. 2003. Vol. 22, Issue 2. P. 90-98.
- [7] Mandal V., Tandey R. A critical analysis of publication trends from 2005-2015 in microwave assisted extraction of botanicals: how far we have come and the road ahead. // *TrAC Trends Anal. Chem*. 2016. Vol. 82. P. 100-108.
- [8] Flo'rez N., Conde E., Domínguez H. Microwave assisted water extraction of plant compounds // *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 2015. Vol. 90. P. 590-607.
- [9] Chen Y., Xie M.Y., Gong X.F. Microwave-assisted extraction used for the isolation of total triterpenoid saponins from *Ganoderma atrum* // *Journal of Food Engineering*. 2007. Vol. 81, Issue 1. P. 162-170.
- [10] Kwon J., Lee G., Belanger J.M.R., Pare J.R.J. Effect of ethanol concentration on the efficiency of extraction of ginseng saponins when using a microwave assisted process // *Journal of Food Science and Technology*. 2003. Vol. 38. P. 615-622.
- [11] Zheng X., Wang X., Lan Y., Shi J., Xue S.J., Liu C. Application of response surface methodology to optimize microwave-assisted extraction of silymarin from milk thistle seeds // *Sep. Purif. Technol*. 2009. Vol. 70, Issue 1. P. 34-40.
- [12] Yang Y.C., Li J., Zu Y.G., Fu Y.J., Luo M., Wu N., Liu X.L. Optimisation of microwave-assisted enzymatic extraction of corilagin and geraniin from *Geranium sibiricum* Linne and evaluation of antioxidant activity // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 122, Issue 1. P. 373-380.
- [13] Xie D.-T., Wang Y.-Q., Kang Y., Hu Q.-F., Su N.-Y., Huang J.-M., Che C.-T., Guo J.-X. Microwave-assisted extraction of bioactive alkaloids from *Stephania sinica* // *Separation and Purification Technology*. 2014. Vol. 130. P. 173-181.
- [14] Alara O.R., Abdurahman N.H., Olalere O.A. Optimization of microwave-assisted extraction of flavonoids and antioxidants from *Vernonia amygdalina* leaf using response surface methodology // *Food and Bioproducts Processing*. 2018. Vol. 107. P. 36-48.
- [15] Li H., Chen B., Zhang Z., Yao S. Focused microwave-assisted solvent extraction and HPLC determination of effective constituents in *Eucommia ulmoides* Oliv. (*E. ulmoides*) // *Talanta*. 2004. Vol. 63, Issue 3. P. 659-665.
- [16] Zhou H.-Y., Liu C.-Z. Microwave assisted extraction of solanesol from tobacco leaves // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1129, Issue 1. P. 135-139.



- [17] Li T., Zhang Z., Zhang L., Huang X., Lin J., Chen G. An improved facile method for extraction and determination of steroidal saponins in *Tribulus terrestris* by focused microwave-assisted extraction coupled with GC–MS // *Journal of Separation Science*. 2009. Vol. 32, Issue 23-24. P. 4167.
- [18] Hu Z., Cai M., Liang H.H. Desirability function approach for the optimization of microwave-assisted extraction of saikosaponins from *Radix Bupleuri* // *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol. 61, Issue 3. P. 266-275.
- [19] Anastas P. T., Warner J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York, 1998.
- [20] Sheldon R.A. Fundamentals of green chemistry: Efficiency in reaction design // *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 41, N 4. P. 1437-1451.
- [21] 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.
- [22] Bourne R.A., Poliakov M. Green chemistry: what is the way forward? // *Mendeleev Communication*. 2011. Vol. 21, Issue 5. P. 235-238
- [23] Spietelun L., Marcinkowski, Guardia M., Namieśnik J. Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry // *J. Chromatogr. A*. –2013. Vol. 1321. P. 1-13.
- [24] Henderson R.K., Jimenez-Gonzalez C., Constable D.J.C., Alston S.R., Inglis G.G.A., Fisher G., Sherwood J., Binks S.P., Curzons A.D. Expanding GSK's solvent selection guide – embedding sustainability into solvent selection starting at medicinal chemistry // *Green Chem*. 2011. Vol. 13, Issue 4. P. 854-862.
- [25] Prat D., Pardigon O., Flemming H.-W., Letestu S., Ducandas V., Isnard P., Guntrum E., Senac T., Ruisseau S., Cruciani P., Hosek P. // *Org. Process Res. Dev*. 2013. Vol. 17. P. 1517-1525.
- [26] Alfonsi K., Colberg J., Dunn P.J., Fevig T., Jennings S., Johnson T.A., Kleine H.P., Knight C., Nagy M.A., Perry D.A., Stefaniak M. Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organization // *Green Chem*. 2008. Vol.10, Issue 1. P. 31-36.
- [27] Prat D., Wells A., Hayler J., Sneddon H., McElroy C.R., Abou-Shehada S., Dunn P.J. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents // *Green Chem*. 2016. Vol. 18. P. 288-296.
- [28] Tobiszewski M., Tsakovski S., Simeonov V., Namieśnik J., Pena-Pereira F. A solvent selection guide based on chemometrics and multicriteria decision analysis // *Green Chem*. 2015. Vol. 17, Issue 10. P. 4773-4785.
- [29] Jessop P.G. Searching for green solvents // *Green Chem*. 2011. Vol. 13, Issue 6. P. 1391-1398.
- [30] Capello C., Fischer U., Hungerbühler K. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents // *Green Chem*. 2007. Vol. 9, Issue 9. P. 927-934.
- [31] Tobiszewski M., Namieśnik J. Scoring of solvents used in analytical laboratories by their toxicological and exposure hazards // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2015. Vol. 120. P. 169-173.
- [32] Gałuszka A., Migaszewski Z., Namiesnik J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices // *Trends Anal. Chem*. 2013. Vol. 50. P. 78–84.
- [33] Tobiszewski M. Metrics for green analytical chemistry // *Analytical methods*. 2016. Vol. 15, Issue 8. P. 2993-2999.
- [34] Mingos D.M.P., Baghurst D.R. Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry // *Chemical Society Reviews*. 1991. Vol. 20. P. 1-47.
- [35] Bampouli A., Kyriakopoulou K., Papaefstathiou G., Louli V., Aligiannis N., Magoulas K., Krokida M. Evaluation of total antioxidant potential of *Pistacia lentiscus* var. *chia* leaves extracts using UHPLC–HRMS // *Journal of Food Engineering*. 2015. Vol. 167. P. 25-31.

[36] Yang Y.C., Li J., Zu Y.G., Fu Y.J., Luo M., Wu N., Liu X.L. Optimisation of microwave-assisted enzymatic extraction of corilagin and geraniin from *Geranium sibiricum* Linne and evaluation of antioxidant activity // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 122, Issue 1. P. 373-380.

[37] Alara O.R., Abdurahman N.H., Olalere O.A. Optimization of microwave-assisted extraction of flavonoids and antioxidants from *Vernonia amygdalina* leaf using response surface methodology // *Food and Bioproducts Processing*. 2018. Vol. 107. P. 36-48.

[38] Kharlamova T.V., Praliyev K.D. Microwave radiation, its influence on solutions and use for extraction of components of plant material. 1-st Report. The systems of microwave-assisted extraction and their application for extraction of natural compounds // *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2018. N 4. P. 76-98.

[39] Kharlamova T.V. Microwave radiation, its influence for solutions and use for extractions of components of plant materials. 2-nd Report. The interaction of microwave radiation with plant material and factors affecting the process of extraction of natural compounds // *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2019. N 1. P. 242-268.

[40] Mandal V., Mohan Y., Hemalatha S. Microwave assisted extraction - An innovative and promising extraction tool for medicinal plant research // *Pharmacognosy Reviews*. 2007. Vol. 1, N 1. P. 7-18.

[41] Zhou H.Y., Liu C.Z. Microwave-assisted extraction of solanesol from tobacco leaves // *J. Chromatogr. A*. 2006. Vol. 1129, Issue 1. P. 135-138.

[42] Sterbova D., Matejcek D., Vlcek J., Kuban V. Combined microwave assisted isolation and solid-phase purification procedures prior to the chromatographic determination of phenolic compounds in plant materials // *Analytica Chimica Acta*. 2004. Vol. 513, Issue 2. P. 435-444.

[43] Yang Z., Zhai W. Optimization of microwave-assisted extraction of anthocyanins from purple corn (*Zea mays* L.) cob and identification with HPLC-MS // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2010. Vol. 11, Issue 3. P. 470-476.

[44] Peralbo-Molina A., Priego-Capote F., Luque de Castro M.D. Comparison of extraction methods for exploitation of grape skin residues from ethanol distillation // *Talanta*. 2012. Vol. 101. P. 292-298

[45] 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.

[46] Zhou H.-Y., Liu C.-Z. Microwave assisted extraction of solanesol from tobacco leaves. // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1129, Issue 1. P. 135-139.

[47] Pan X., Liu H., Jia G., Shu Y.Y. Microwave assisted extraction of glycyrrhizic acid from licorice root // *Biochemical Engineering Journal*. 2000. Vol. 5. P. 173-177.

[48] Gałuszka A., Migaszewski Z., Namiesnik J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices // *Trends Anal. Chem*. 2013. Vol. 50. P. 78-84.

[49] Kharlamova T.V. "Green" directions of microwave extraction in the chemistry of natural compounds 1-st Report Methods for assessing the environmental performance of analytical procedures // *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2019. N 3. P. 242-268.

[50] Raynie D., Driver J.L. Green Assessment of Chemical Methods // 13<sup>th</sup> 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).

[51] Aken K.V., Strekowski L., Patiny L. Eco-scale, 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.

[52] 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 Metrics for green analytical chemistry. Marek Tobiszewski.

[53] Li Y., Fabiano-Tixier A.S., Vian M.A., Chemat F. Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2013. Vol. 47. P. 1-11.

[54] Destandau E., Michel T., Elfakir C. Microwave-assisted extraction, in: M.A. Rostagno, J.M. Prado (Eds.), *RSC Green Chem*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013. P. 113-156.

[55] Chemat F., Fabiano-Tixier A.S., Vian M.A., Allaf T., Vorobiev E. Solvent-free extraction of food and natural products // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2015. Vol. 71. P. 57-168.

[56] 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.* 2008. Vol. 20. P. 408-415.

[57] Perino S., Petitcolas E., de la Guardia M., Chemat F. Portable microwave assisted extraction: an original concept for green analytical chemistry // *J. Chromatogr. A.* 2013. Vol. 1315. P. 200-203.

[58] Zheng X., Wang X., Lan Y., Shi J., Xue S.J., Liu C. Application of response surface methodology to optimize microwave-assisted extraction of silymarin from milk thistle seeds // *Sep. Purif. Technol.* 2009. Vol. 70, Issue 1. P. 34-40.

[59] Bouras M., Chadni M., Barba F.J., Grimi N., Bals O., Vorobiev E. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from *Quercus* bark // *Industrial Crops and Products.* 2015. Vol. 77. P. 590-601.

[60] Hayat K., Hussain S., Abbas S., Farooq U., Ding B., Xia S., Jia C., Zhang X., Xia W. Optimized microwave-assisted extraction of phenolic acids from citrus mandarin peels and evaluation of antioxidant activity in vitro // *Separation and Purification Technology.* 2009. Vol. 70, Issue 1. P. 63-70.

[61] Ballard T.S., Mallikarjunan P., Zhou K., O'Keefe S. Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins // *Food Chemistry.* 2010. Vol. 120. P. 1185-1192.

[62] Kong Y., Zu Y.G., Fu Y.J., Liu W., Chang F.R., Li J., Chen Y.H., Zhang S., Gu C.B. Optimization of microwave-assisted extraction of cajanin stilbene acid and pinostrobin from pigeonpea leaves followed by RP-HPLC-DAD determination // *Journal of Food Composition and Analysis.* 2010. Vol. 23, Issue 4. P. 382-384.

[63] Xie D.-T., Wang Y.-Q., Kang Y., Hu Q.-F., Su N.-Y., Huang J.-M., Che C.-T., Guo J.-X. Microwave-assisted extraction of bioactive alkaloids from *Stephania sinica* // *Separation and Purification Technology.* 2014. Vol. 130. P. 173-181.

[64] Li H., Chen B., Zhang Z., Yao S. Focused microwave assisted solvent extraction and HPLC determination of effective constituents in *Eucommia ulmoides* Oliv. (*E. ulmoides*) // *Talanta.* 2004. Vol. 63, Issue 3. P. 659-665.

[65] Lu Y., Yue X.F., Zhang Z.Q., Li X.X., Wang K. Analysis of *Rodgersia aesculifolia* Batal. Rhizomes by Microwave-Assisted Solvent Extraction and GC-MS // *Chromatographia.* 2007. Vol. 66, Issue 5-6. P. 443-446.

[66] Dahmoune F., Spigno G., Moussi K., Remini H., Cherbal A., Madan K. *Pistacia lentiscus* leaves as a source of phenolic compounds: Microwave-assisted extraction optimized and compared with ultrasound-assisted and conventional solvent extraction // *Industrial Crops and Products.* 2014. Vol. 61. P. 31-40.

[67] Krishnan R.Y., Chandran M.N., Vadivel V., Rajan K.S. Insights on the influence of microwave irradiation on the extraction of flavonoids from *Terminalia chebula* // *Separation and Purification Technology.* 2016. Vol. 170. P. 224-233.

[68] [www.cem.com](http://www.cem.com)

[69] [www.biotage.com](http://www.biotage.com)

[70] [www.mls-mikrowellen.de](http://www.mls-mikrowellen.de)

[71] [www.milestone.comw](http://www.milestone.comw)

[72] [www.sineomikrowave.com](http://www.sineomikrowave.com)

[73] [www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com)

**Резюме**

*Т. В. Харламова*

**«ЗЕЛЕНЬЕ» НАПРАВЛЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ  
В ХИМИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Сообщение 2: Факторы экологичности микроволновой экстракции

Рассмотрены факторы экологичности микроволновой экстракции, которые связаны с опасными реагентами, количеством отходов, безопасностью, потребляемой энергией и воздействием на окружающую среду.

**Ключевые слова:** природные соединения, микроволновая экстракция, факторы экологичности.

**Резюме**

*Т. В. Харламова*

**ТАБИҒИ ҚОСЫЛЫСТАР ХИМИЯСЫНДАҒЫ МИКРОТОЛҚЫНДЫ  
ЭКСТРАКЦИЯЛАУДЫҢ «ЖАСЫЛ» БАҒЫТТОРЫ**

2-ші хабарлама: Микротолқынды экстракцияның экологиялық факторлері

Микротолқынды экстракцияның экологиялық факторлері қауытты реагенттерге, қалдықтар мөлшеріне, қауіпсіздігіне, пайдаланған энергияға және қоршаған ортаға әсер ету байланысылығы қарастырылғын.

**Түйін сөздер:** табиғи қосылыстар, микротолқынды экстракция, экологиялық факторлар.

*Н. О. АППАЗОВ<sup>1</sup>, Р. А. ТУРМАНОВ<sup>1</sup>, Р. У. ЖАППАРБЕРГЕНОВ<sup>1</sup>,  
Б. М. ДИЯРОВА<sup>2</sup>, О. С. ЛЫГИНА<sup>3</sup>, А. Т. ШУРАГАЗИЕВА<sup>1</sup>, Н. И. АКЫЛБЕКОВ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Кызылорда,  
Республика Казахстан,

<sup>2</sup>Казахский национальный женский педагогический университет,  
Алматы, Республика Казахстан,

<sup>3</sup>Новый университет Лиссабона, Лиссабон, Португалия

## **ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ СО-ТЕРМОЛИЗОМ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И НЕФТЕШЛАМА**

**Аннотация.** Проведен со-термолиз рисовой шелухи и нефтешлама с целью получения широкоприменяемого адсорбента – активированного угля. Карбонизацию проводили в трубчатой печи, изготовленной из нержавеющей стали при температуре 500°C и активацию карбонизата осуществляли водяным паром при температуре 800°C. Изучено влияние соотношения исходных компонентов сырья (шелуха:нефтешлам) на свойства продукта. Оптимальным соотношением для со-термолиза шелуха:нефтешлам является 9:1 (по массе), соответственно. Изучены такие показатели, как адсорбционная активность по йоду, суммарный объем пор по воде, массовая доля влаги и насыпная плотность. Микроструктуру полученного активированного угля изучали на сканирующем растровом электронном микроскопе. Активированный уголь, полученный совместной переработкой рисовой шелухи и нефтешлама в соотношениях 9:1 соответствует активированному углю марки ДАК.

**Ключевые слова:** активированный уголь, рисовая шелуха, нефтешлам, со-термолиз, активация карбонизата.

**Введение.** Важнейшим сырьем для получения активного угля являются: древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф, торфяной кокс, каменные и бурые угли, а также полукокк бурых углей. Известны способы получения активированного угля из фруктовых косточек, скорлупы орехов, сельскохозяйственных отходов, отходов бумажного производства, мусора, осадков сточных вод, изношенных резиновых покрышек, отходов производства синтетических полимеров и т.д., которые не нашли широкого промышленного применения [1-5].

Известны способы получения активированного угля из растительных отходов, в частности из отходов ячменя (шелуха и некондиционное зерно) и из соломы рапса [6, 7]. Авторы [8, 9] в исследованиях использовали кукурузные початки в качестве сырья для производства активированного угля. Активацию проводили с использованием диоксида углерода при температурах 800–900 °С, времени активации 20–120 мин и степени обжига 1–71%.

Имеются работы [10, 11] по получению высокопористого активного угля из рисовой шелухи, который имеет селективную сорбционную активность на ионы свинца. Отмечается, что совместная переработка рисовой

шелухи с политетрафторэтиленом показывает высокую пористую структуру [3].

Авторами [12] получен активированный уголь из рисовой шелухи, карбонизацию проводят при температуре 500-700°C с выдержкой 100-120 мин, активацию осуществляют при 780-800°C при расходе водяного пара 2,0-2,5 кг на 1 кг карбонизированного продукта. Адсорбционная активность по йоду активированного угля, полученного данным способом, составляет 20-25%. Недостатком данного способа является низкая адсорбционная активность.

Активированные угли получены из рисовой шелухи путем активации с помощью фосфорной кислоты [13-16], а также получен активированный уголь из рисовой шелухи методом активации с фосфорной кислотой в одностадийном процессе [17].

Задачей данной работы является устранение вышеуказанных недостатков путем проведением процесса со-термолиза рисовой шелухи с нефтешламом с целью получения активированного угля с более высокими сорбционными характеристиками.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рисовая шелуха измельчена до порошкового состояния на лабораторной мельнице.

Со-термолиз рисовой шелухи и нефтешлама в соотношениях 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 проводили в трубчатой печи, изготовленной из нержавеющей стали высотой 250 мм и внутренним диаметром 25 мм при температуре 500°C и активацией карбонизата водяным паром при 800°C.

Поверхность полученного активированного угля изучали на растровом сканирующем электронном микроскопе JSM-6510 LV фирмы JEOL (Япония).

Свойства полученных активированных углей (адсорбционная активность по йоду, суммарный объем пор по воде, массовая доля влаги, насыпная плотность) определяли по известной методике [18-21].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

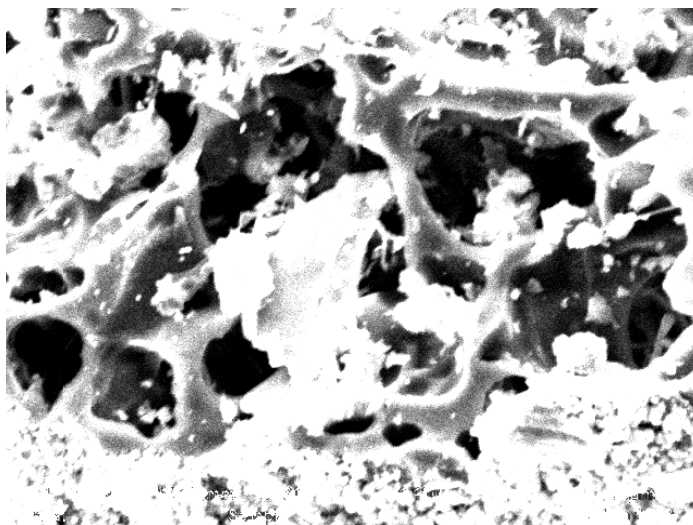
Работу проводили по общей методике: в трубчатую печь помещают смесь рисовой шелухи и нефтешлама в различных соотношениях (таблица), герметизируют и осуществляют карбонизацию со скоростью подъема температуры 10°C в минуту до 500°C и выдерживают при этой температуре 100 мин. Затем с нижней части трубчатой печи подключается сосуд для подачи пара воды с расходом 2:1 на массу карбонизата. Активацию проводят при температуре 800°C.

Физико-химические показатели полученного активированного угля показаны в таблице.

## Совместная переработка рисовой шелухи и нефтешлама

Наименование показателя	Результаты экспериментальных исследований				
Массовое соотношение рисовой шелухи и нефтешлама	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5
Выход карбонизата, мас. %	42,7	40,6	36,8	33,7	33,0
Выход активированного угля, мас. %	35	32,4	29,4	26,6	26,2
Адсорбционная активность по йоду, %	46,99	43,18	38,10	31,75	26,67
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	1,41	1,38	1,31	1,28	1,20
Массовая доля влаги, %	4,1	4,5	4,9	5,1	5,3
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	201,4	207,9	211,3	213,2	220,8

Микрофотография активированного угля приведена на рисунке, на нем можно увидеть развитую пористую структуру полученного сорбента.



Микрофотография активированного угля полученной из рисовой шелухи и нефтешлама

**Выводы.** По результатам экспериментальных исследований, полученный продукт при совместной переработке рисовой шелухи и нефтешлама в соотношениях 9:1 соответствует активированному углю марки ДАК (ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый).

Использование предлагаемого способа получения активированного угля по сравнению с известным способом обеспечивает высокую адсорбционную активность и в качестве сырья предлагается использовать рисовую шелуху и нефтешлам. Результаты исследований позволяют рационально использовать природные ресурсы и имеют природоохранное значение.

*Работа выполнена при поддержке Комитета науки МОН РК за счет грантового финансирования AP05134356.*

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
- [2] Arezou Niksiar, Bahram Nasernejad. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor // Biomass and Bioenergy. – 2017. – Vol. 106. – P. 43-50. – DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.08.017.
- [3] Yeru Liang, Chen Yang, Hanwu Dong, Wenqi Li, Hang Hu, Yong Xiao, Mingtao Zheng, Yingliang Liu. Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk // ACS Sustainable Chem. Eng., Just Accepted Manuscript. – 2017. – Vol. 5, N. 8. – P. 7111-7117. – DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01315.
- [4] Wenli Zhang, Nan Lin, Debo Liu, Jinhui Xu, Jinxin Sha, Jian Yin, Xiaobo Tan, Huiping Yang, Haiyan Lu, Haibo Lin. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications // Energy. – 2017. – Vol. 128. – P. 618-625. – DOI: 10.1016/j.energy.2017.04.065.
- [5] Пред.патент РК №15933. Способ получения карбонизированного сорбента для извлечения золота из растворов / Мансуров З.А., Мансурова Р.М., Николаева А.Ф., Васильев Д.Г.; дата опубл. 15.07.2005. Бюл. №7.
- [6] Патент РФ №2315712 на изобретение. Способ получения активированного угля из отходов сельского хозяйства / Хоанг Ким Бонг, Тимофеев В.С., Тёмкин О.Н., Гафаров И.Г., Тимошенко А.В., Артамонова Т.В., Горбачева О.В., Кольвах И.П., Мишулин Г.М., Щепакин М.Б., Кожура Е.А., Хазиев Р.М., Ватолин А.К.; дата опубл. 27.01.2008.
- [7] Патент РФ №2527221 на изобретение. Способ получения активного угля из растительных отходов / Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В., Харламов С.А., Спиридонов Ю.Я., Гурьянов В.В., Дмитрикова Е.Е.; дата опубл. 27.08.2014.
- [8] Aworn A. Preparation of CO<sub>2</sub> activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption / A. Amphol, T. Paitip, N. Woranan // Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Asp. – 2009. – Vol. 333. – Is. 1-3. – P. 19-25.
- [9] Chang Ch-F. Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO<sub>2</sub> and Steam / Ch-F. Chang, Ch-Y. Chang, W-T. Tsai // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – Vol. 232, N 1. – P. 45-49.
- [10] Hanum F., Bani O., Wirani L.I. Characterization of Activated Carbon from Rice Husk by HCl Activation and Its Application for Lead (Pb) Removal in Car Battery Wastewater // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 180, 012151. – DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012151.
- [11] Hanum F., Bani O., Izdiharo A.M. Characterization of Sodium Carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) Treated Rice Husk Activated Carbon and Adsorption of Lead from Car Battery Wastewater // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 180, 012149. – DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012149.
- [12] Патент РФ №2609802 на изобретение. Способ получения активного угля из растительного сырья / Клушин В.Н., Тху Аунг Си, Мухин В.М., Вин Мьинт Со, Нистратов А.В., Воропаева Н.Л.; дата опубл. 06.02.2017. Бюл. №4.
- [13] Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 235, N 1-3. – P. 1-10. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2003.12.020.
- [14] Mohamed M.M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 272, N 1. – P. 28-34. – DOI: 10.1016/j.jcis.2003.08.071.
- [15] Rahman I.A. Saad B., Shaidan S., Sya Rizal E.S. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process // Bioresource Technology. – 2005. – Vol. 96, N 14. – P. 1578-1583. – DOI: 10.1016/j.biortech.2004.12.015.



- [16] Kennedy L.J., Vijaya J.J., Sekaran G. Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43, N 8. – P. 1832-1838. – DOI: 10.1021/ie034093f.
- [17] Guo Y., Rockstraw D.A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2007. – Vol. 100. – Is. 1-3. – P. 12-19. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.10.006.
- [18] ГОСТ 6217. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.
- [19] ГОСТ 17219. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. – М.: Издательство стандартов, 1988.
- [20] ГОСТ 12597. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. – М.: Издательство стандартов, 1989.
- [21] ГОСТ 16190. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. – М.: Издательство стандартов, 1970.

## REFERENCES

- [1] Kinle H., Bader Je. Aktivnyye ugli i ih promyshlennoe primenenie. L.: Himija, 1984. 216 p.
- [2] Arezou Niksiar, Bahram Nasernejad. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor // *Biomass and Bioenergy.* 2017. Vol. 106. P. 43-50. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.08.017.
- [3] Yeru Liang, Chen Yang, Hanwu Dong, Wenqi Li, Hang Hu, Yong Xiao, Mingtao Zheng, Yingliang Liu. Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk // *ACS Sustainable Chem. Eng., Just Accepted Manuscript.* 2017. Vol. 5, N. 8. P. 7111-7117. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01315.
- [4] Wenli Zhang, Nan Lin, Debo Liu, Jinhui Xu, Jinxin Sha, Jian Yin, Xiaobo Tan, Huiping Yang, Haiyan Lu, Haibo Lin. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications // *Energy.* 2017. Vol. 128. P. 618-625. DOI: 10.1016/j.energy.2017.04.065.
- [5] Pred.patent RK №15933. Sposob poluchenija karbonizirovannogo sorbenta dlja izvlechenija zolota iz rastvorov / Mansurov Z.A., Mansurova R.M., Nikolaeva A.F., Vasil'ev D.G.; data opubl. 15.07.2005. Bjul. №7.
- [6] Patent RF №2315712 na izobretenie. Sposob poluchenija aktivirovannogo uglja iz othodov sel'skogo hozjajstva / Hoang Kim Bong, Timofeev V.S., Tjomkin O.N., Gafarov I.G., Timoshenko A.V., Artamonova T.V., Gorbacheva O.V., Kol'vah I.P., Mishulin G.M., Shhepakina M.B., Kozhura E.A., Haziev R.M., Vatolin A.K.; data opubl. 27.01.2008.
- [7] Patent RF №2527221 na izobretenie. Sposob poluchenija aktivnogo uglja iz rastitel'nyh othodov / Muhin V.M., Voropaeva N.L., Karpachev V.V., Harlamov S.A., Spiridonov Ju.Ja., Gur'janov V.V., Dmitrjakova E.E.; data opubl. 27.08.2014.
- [8] Aworn A. Preparation of CO<sub>2</sub> activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption / A. Amphol, T. Paitip, N. Woranan // *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Asp.* 2009. Vol. 333. Is. 1-3. P. 19-25.
- [9] Chang Ch-F. Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO<sub>2</sub> and Steam / Ch-F. Chang, Ch-Y. Chang, W-T. Tsai // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2000. Vol. 232, N 1. P. 45-49.
- [10] Hanum F., Bani O., Wirani L.I. Characterization of Activated Carbon from Rice Husk by HCl Activation and Its Application for Lead (Pb) Removal in Car Battery Wastewater // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2017. Vol. 180, 012151. DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012151.
- [11] Hanum F., Bani O., Izdiharo A.M. Characterization of Sodium Carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) Treated Rice Husk Activated Carbon and Adsorption of Lead from Car Battery Wastewater // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2017. Vol. 180, 012149. DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012149.

[12] Patent RF №2609802 na izobretenie. Sposob poluchenija aktivnogo uglja iz rastitel'nogo syr'ja / Klushin V.N., Thu Aung Si, Muhin V.M., Vin M'int So, Nistratov A.V., Voropaeva N.L.; data opubl. 06.02.2017. Bjul. №4.

[13] Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2004. Vol. 235, N 1-3. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2003.12.020.

[14] Mohamed M.M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. Vol. 272, N 1. P. 28-34. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.08.071.

[15] Rahman I.A. Saad B., Shaidan S., Sya Rizal E.S. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process // Bioresource Technology. 2005. Vol. 96, N 14. P. 1578-1583. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.12.015.

[16] Kennedy L.J., Vijaya J.J., Sekaran G. Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43, N 8. P. 1832-1838. DOI: 10.1021/ie034093f.

[17] Guo Y., Rockstraw D.A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. Vol. 100. Is. 1-3. P. 12-19. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.10.006.

[18] GOST 6217. Ugol' aktivnyj drevesnyj droblenyj. Tehnicheskie uslovija. M.: IPK Izdatel'stvo standartov, 2003.

[19] GOST 17219. Ugli aktivnye. Metod opredelenija summarnogo ob#ema por po vode. M.: Izdatel'stvo standartov, 1988.

[20] GOST 12597. Sorbenty. Metod opredelenija massovoj doli vody v aktivnyh ugljah i katalizatorah na ih osnove. M.: Izdatel'stvo standartov, 1989.

[21] GOST 16190. Sorbenty. Metod opredelenija nasyjnoj plotnosti. M.: Izdatel'stvo standartov, 1970.

## Резюме

*Н. О. Анпазов, Р. А. Турманов, Р. У. Жаппарбергенов, Б. М. Диярова,  
О. С. Лыгина, А. Т. Шурагазиева, Н. И. Акылбеков*

### КҮРІШ ҚАУЫЗЫ МЕН МҰНАЙ ШЛАМЫН СО-ТЕРМОЛИЗДЕУ АРҚЫЛЫ БЕЛСЕНДІРІЛГЕН КӨМІР АЛУ

Кең қолданылатын адсорбент – белсендірілген көмір алу мақсатында күріш қауызы мен мұнай шламын со-термолиздеу үрдісі жүргізілді. Карбонизация 500°C температурада тотықпайтын болаттан жасалған түтікті пеште жүргізілді, карбонизатты белсендіру су буымен 800°C температурада іске асырылды. Шикізаттың бастапқы компоненттері қатынасының (күріш қауызы:мұнай шламы) өнім қасиетіне әсері зерттелді. Со-термолиздеу нәтижесі бойынша оңтайлы қатынас күріш қауызы:мұнай шламы = 9:1 (массасы бойынша) болып табылады. Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, су бойынша жалпы кеуектер көлемі, судың массалық үлесі және ұнтақты тығыздық тәрізді көрсеткіштер зерттелді. Алынған белсендірілген көмірдің микрoқұрылымы сканерлеуші растрлы электронды микроскоп көмегімен зерттелді. Күріш қауызы мен мұнай шламы 9:1 қатынаста бірге өңдеу арқылы алынған белсендірілген көмір ДАК маркасына сәйкес келеді.

**Түйін сөздер:** белсендірілген көмір, күріш қауызы, мұнай шламы, со-термолиз, карбонизатты белсендіру.

---

---

### Summary

*N. O. Appazov, R. A. Turmanov, R. U. Zhapparbergenov, B. M. Diyarova,  
O. S. Lygina, A. T. Shuragaziyeva, N. I. Akylbekov*

#### OBTAINING OF ACTIVATED CARBON BY CO-THERMOLYSIS OF RICE HUSK AND OIL SLUDGE

Carrying out joint activities in order to obtain a widely used adsorbent – activated carbon. A carbonization tube in a tube furnace made of stainless steel at a temperature of 500°C, and activation of a carbonizate carried out by steam at a temperature of 800°C. The influence of the ratio of the initial components of the raw material (husk:oil sludge) on the properties of the product was studied. Husk:oil sludge is 9:1 (by weight), respectively. Indicators such as water adsorption activity, total owner volume and bulk figure were studied. The microstructure of the obtained activated carbon was studied on a scanning electron microscope. 9: 1 corresponds to activated carbon brand DAK.

**Key words:** activated carbon, rice husk, oil sludge, carbonization, activating of carbonizate.

С. С. САТАЕВА, А. У. ИМАНГАЛИЕВА

Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті,  
Орал, Қазақстан Республикасы

## АТЫРАУ МҰНАЙ ӨНДЕУ ЗАУЫТЫНДАҒЫ КҮКІРТТІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІ

**Аннотация.** Ұсынып отырған мақалада Атырау мұнай өңдеу зауытындағы қосымша өнім техникалық күкірті қарастырылған. Күкірттің физика-химиялық көрсеткіштері: күлділігі, қышқылдығы, органикалық заттар, күкірттің массалық үлесі және су анықталды. JSM-6490LV растрлық электронды микроскобымен структуралық құрамы зерттелді. Техникалық күкірт 99,90 % негізі элемент күкірттен тұрады. Келтірілген физика-химиялық көрсеткіштер техникалық өнім шарттарына сай екені тұжыра көрсетілген.

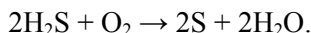
**Түйін сөздер:** қалдық күкірт, құрылымдық құрам, физика-химиялық көрсеткіштер: күлділік, қышқылдық, органикалық заттар, күкірттің массалық үлесі, су.

Соңғы онжылдықтарда экологиялық және әлеуметтік-экономикалық қауіпті, табиғи және антропогендік апаттар саны көбеюде. Қазақстанда жылдан-жылға өнеркәсіптік өндіріс өсіп келеді. Осыған байланысты қалдықтар да пропорционалды көлемде артуда.

Сондықтан өндірістік қалдықтарды өңдеу – елдегі өзекті мәселелердің бірі. Ресми мәліметтерге сәйкес, республика аумағында 22 миллиард тонна өндірістік және тұрмыстық қалдық бар. Жылына 700 млн. тонна өндірістік қалдық түзілсе, оның 250 млн. тоннадан астамы зиянды. Бұған қоса тұрмыстық қатты қалдықтардың 97 %-ы құрамына қарай іріктелмейді, әрі санитарлық талаптарға сай келмейтін зоналарға тасталады. Яғни, қалдықтарды қайта өңдеу әлі күнге дейін шешімін таппаған мәселелердің бірі.

Соның ішінде мұнай-газ, химия өнеркәсіптерінен шыққан өндірістік қалдықтар экологиялық қауіп төндіріп, кәсіпорынның экономикасына шығын келтіреді. Атап айтқанда, мұнай өндірісінің қалдығы – күкірттің зияны орасан зор. Қазақстанда күкірттің қалдығы, әсіресе, Атырау және Батыс Қазақстан облыстарында кездеседі.

Мұнай мен ілеспе газда күкірт сутегі шамамен 14 %-ға дейін болады. Ілеспе газы бар мұнай зауытқа келіп түскен кезде оны алдымен сепарациялайды, бөлініп шыққан күкірт сутегі Клаус қондырғысына түседі. Аталған аппаратта күкірт сутегінен су және күкірт түзіледі. Күкіртті сутегінің жартылай жану реакциясы:



Реакция нәтижесінде түзілген сұйық күкірт түйіршіктеуге жіберіледі немесе цистерналарға, күкірт карталарына құйылады. Қазіргі уақытта күкірт

карталарын жоюға бар күш жұмсалғанына қарамастан, далалық аймақтарда ашық ауадағы күкірттің тау тәрізді сарғыш кесектерін кездестіруге болады.

Күкірт IV-ші қауіптілік класына жатады. Ол қоршаған ортаға және тұрғындар денсаулығына өте зиянды. Күкірт созылмалы кератоконъюнктивиттер (көз қабығының және конъюнктивиттің қабыну жағдайы), өкпе (жиі бронхит) және мұрын (ринит), асқазан, ішек жүйесі бұзылуы, жиі себепсіз бас ауруы, ұйқысыздық, бас айналуы және тұрақты күш төмендеуі, тершеңдік, гипотония, әлсіз тәбет, тері ауруларын (экзема, дерматиттер) тудырады. Күкіртті өндірістің тұрақты қызметкерлерінен қан анализдерін тапсыру кезінде анизоцитоз, моноцитоз, анемия байқалады. Демек, ашық аспан астында күкіртті сақтауға болмайды [1].

Күкірт нарығы 2020 жылға қарай 150 млн. тоннаға дейін шоғырланады деп болжануда. Мысалы, Тенгиз кен орнының (Атырау обл.) үйінділеріндегі күкірт көлемі қазірдің өзінде 8 млн. тоннадан асқан.

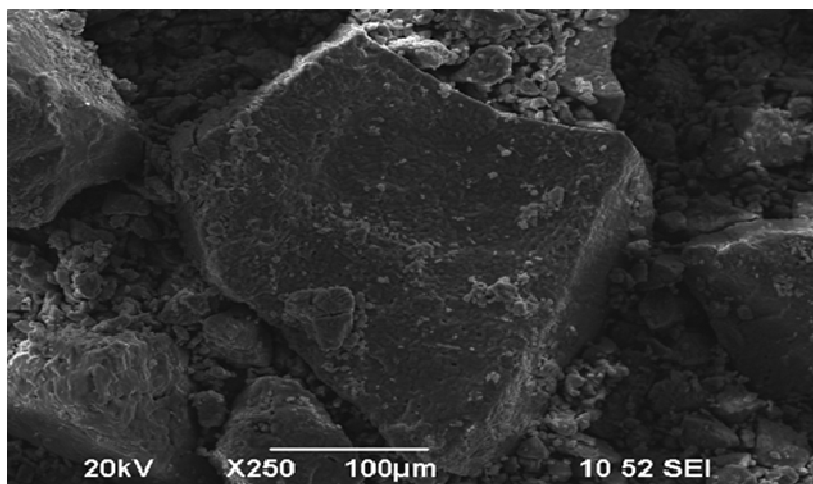
Жоғарыда айтылғанға байланысты, күкірттің структуралық құрамын және физика-химиялық қасиеттерін зерттеу бүгінгі таңда өзекті мәселе болып табылады.

Зерттеу объектісі ретінде Атырау мұнай өңдеу зауыты «АМӨЗ» шыққан техникалық күкірт қарастырылды. Ол сары-жасыл түсті, түйіршік тәрізді зат (1-сурет).



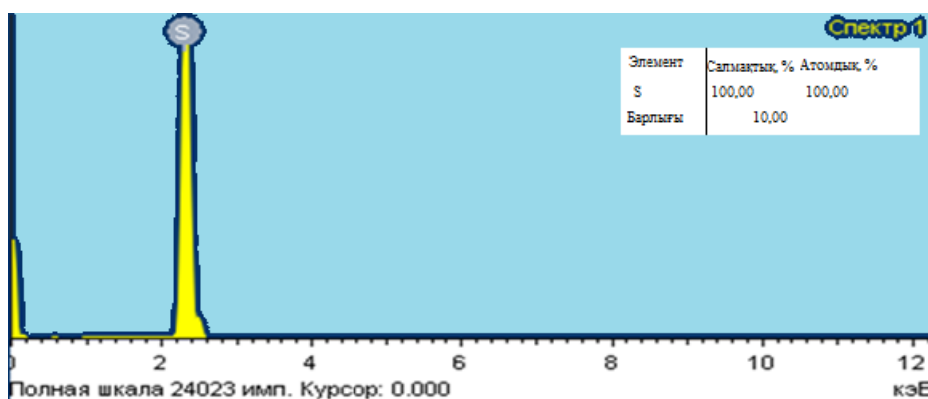
1-сурет – Техникалық күкірт

Техникалық күкірттің структуралық құрамы JSM-6490LV (JOEL фирмасы, Жапония, STRUERS Дания) растрлы электрондық микроскобымен зерттелді. Растрлы электрондық микроскоп (РЭМ) - зерттелетін үлгінің беті бойынша электрондардың жұқа шоғырын телевизиялық принцип негізінде зерттейтін аспап (2-сурет).



2-сурет – Техникалық күкірттің құ көрінісі

Электрондық микроскоп көмегімен техникалық күкірттің жекелеген кристалдарының пішіні мен өлшемдері, кристалдардың өсуі мен бұзылу процестері, дәндердің шекарасында өтетін процестер, термиялық өңдеу мен салқындату кезіндегі фазалық түрленулері қарстырылды. Үлгінің бетіне түсетін электрондардың шоғыры күкіртпен өзара әрекеттеседі, соның салдарынан бірқатар физикалық құбылыстар пайда болады [2]. Техникалық күкірттің құрамы 3-ші суретте берілген.



3-сурет – Техникалық күкірт құрамы

Техникалық күкірттің құрамы 99,90 % негізгі күкірт элементі екендігі анықталынды.

Сонымен қатар техникалық күкірттің физика-химиялық көрсеткіштері: күлділігі, қышқылдар, органикалық заттар, күкірттің массалық үлесі және су МЕМСТ 127.2-93 «Техникалық күкірт» бойынша анықталды [3]. Көрсеткіштерді нақты анықтау үшін техникалық күкірттің 3 үлгісі алынып орташа мәндері есептелді.

Техникалық күкірт құрамындағы күкірттің сапасына тікелей әсер ететін көрсеткіш - күлдің массалық үлесі (1-кесте). Бұл көрсеткіш күкірттің қалдық массасын  $(800 \pm 10)^\circ\text{C}$  температурада сынаманы қыздыруға негізделген. Келесі формуламен анықталды:

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

мұнда  $m_1$  – электр пешінде қыздырғаннан кейінгі күкірт қалдығының салмағы, г;  $m$  – талданатын сынаманың салмағы, г.

1-кесте – Техникалық күкірттің күлділігін анықтау нәтижелері

Үлгі	m, г	$m_1$ , г	$X_1$ , %	$X_{1\text{орт.}}$
I	20	0,0040	0,0200	0,0200
II	20	0,0039	0,0195	
III	20	0,0041	0,0205	

Техникалық күкірттің маңызды көрсеткіштерінің бірі –қышқылдығы. Ол күкірт қышқылына қайта есептегендегі қышқылдардың массалық үлесі ( $X_2$ , %). Келесі формула (2) бойынша есептелді.

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0.00049 \cdot 250 \cdot 100}{100 \cdot m}, \quad (2)$$

мұнда  $V_1$  – нөлдік ерітіндіні титрлеуге кеткен натрий гидроксидінің көлемі,  $\text{см}^3$ ;  $V_2$  – анықталатын сынаманы титрлеуге кеткен натрий гидроксидінің көлемі,  $\text{см}^3$ ;  $0,00049 \sim 1 \text{ см}^3$  көлемдегі ерітіндіге сәйкес келетін күкірт қышқылының салмағы;  $m$  – сынауға алынған күкірттің салмағы, г;  $K$  – түзету коэффициенті.

Техникалық күкірттің қышқылдылығын анықтау нәтижелері 2-ші кестеде берілген.

2-кесте – Техникалық күкірттің қышқылдылығын анықтау нәтижелері

Үлгі	m, г	$V_1$ , $\text{см}^3$	$V_2$ , $\text{см}^3$	$X_2$ , %	$X_{2\text{орт.}}$
I	50	100	38	0,001500	0,001400
II	50	100	40	0,001470	
III	50	100	42	0,001421	

Техникалық күкірттің анықталатын көрсеткішінің бірі органикалық заттардың массалық үлесі. Органикалық заттардың массалық үлесі ( $X_3$ , %), келесі формула бойынша есептелді:

$$X_3 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

мұнда  $m$  – талданатын сынаманың салмағы, г;  $m_1$  – техникалық күкірттің құрамындағы органикалық заттардың салмағы, г;  $m_2$  – сынаманы күйдіргеннен кейінгі қалдық салмақ, г.

Техникалық күкірттің құрамындағы органикалық заттардың салмағын анықтау нәтижелері 3-ші кестеде көрсетілген.

3-кесте – Техникалық күкірттің құрамындағы органикалық заттардың салмағын анықтау нәтижелері

Үлгі	m, г	$m_1$ , г	$m_2$ , г	$X_3$ , %	$X_{3\text{орт}}$
I	50	0,01	0,00500	0,01000	0,009
II	50	0,01	0,00489	0,01022	
III	50	0,01	0,00490	0,01020	

Техникалық күкірттің тағы да бір маңызды көрсеткіштерінің бірі – күкірттің массалық үлесі ( $X_4$ ). төмендегі формула бойынша анықталды:

$$X_4 = 100 - (X_1 + X_2 + X_3), \quad (4)$$

мұнда  $X_1$  – күлдің массалық үлесі, %;  $X_2$  – күкірт қышқылына қайта есептегендегі қышқылдардың массалық үлесі, %;  $X_3$  – органикалық заттардың массалық үлесі, %.

Техникалық күкірттің құрамындағы күкірттің массалық үлесін анықтау нәтижелері 4-ші кестеде көрсетілген.

4-кесте – Техникалық күкірт құрамындағы күкірттің массалық үлесін анықтау нәтижелері

Үлгі	$X_1$ , %	$X_2$ , %	$X_3$ , %	$X_4$ , %	$X_{4\text{орт}}$
I	0,0200	0,001500	0,01000	99,98	99,98
II	0,0195	0,001470	0,01022	99,98	
III	0,0205	0,001421	0,00702	99,98	

Техникалық күкірттің келесі көрсеткіші судың массалық үлесі. Судың массалық үлесі ( $X_5$ , %), сынаманы кептіру кезінде салмақтың жоғалуына ( $70 \pm 2$ )<sup>0</sup>С-та негізделген. Бұл көрсеткіш келесі формула бойынша есептелді:

$$X_5 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (5)$$

мұнда  $m$  – техникалық күкірттің салмағы, г;  $m_1$  – кептіруден кейінгі күкірттің салмағы, г.



Техникалық күкірттің құрамындағы судың массалық үлесін анықтау нәтижелері 5-ші кестеде көрсетілген.

5-кесте – Техникалық күкірт құрамындағы судың массалық үлесін анықтау нәтижелері

Үлгі	m, г	m <sub>1</sub> , г	X <sub>5</sub> , %	X <sub>50pг.</sub>
I	110	22	0,20	0,19
II	110	20	0,18	
III	110	21	0,19	

Техникалық күкірттің көрсеткіштері: күкірттің массалық үлесі, күлділігі, күкірт қышқылына қайта есептегендегі қышқылдар, органикалық заттар және судың массалық үлесі МЕМСТ 127.2-93 пен салыстырылды (6-кесте).

6-кесте – Техникалық күкірт көрсеткіштері

Көрсеткіштер атауы	«АМӨЗ» ЖШС техникалық күкірті	МЕМСТ 127.2-93 бойынша
Күкірттің массалық үлесі, %	99,97	99,99
Күлдің массалық үлесі, %	0,02	0,02
Күкірт қышқылына қайта есептегендегі қышқылдардың массалық үлесі, %	0,00125	0,00150
Органикалық заттардың массалық үлесі, %	0,01	0,01
Судың массалық үлесі, %	0,19	0,20

Техникалық күкірттің құрамындағы күкірттің, күлдің, күкірт қышқылына қайта есептегендегі қышқылдардың, органикалық заттардың, судың массалық үлесі техникалық шарттарға сай екендігі дәлелденді.

Сонымен, жұмыста Атырау мұнай өңдеу зауытының қалдық техникалық күкірті зерттелді. JSM-6490LV растрлық электронды микроскоп арқылы структуралық құрамы қарастырылды. Қалдық техникалық күкірттің физика-химиялық көрсеткіштері: күкірттің массалық үлесі, күлділігі, қышқылдар, органикалық заттар және су анықталды. Техникалық күкірттің құрамы 99,90 % күкірттен тұратыны және аталған көрсеткіштер МЕМСТ 127.1-93 сай екендігі дәлелденді.

Зерттелген қалдық техникалық күкірті: күкірт қышқылы, күкіртті цемент, минералды тыңайтқыштар, бояу, эбонит, күкіртті бетон, күкіртті бентонит өндіруде; каучук, түтіндік оқ-дәрі мен пиротехникалық снарядтар алуда, фармацевтикада жақпа дайындау үшін және өсімдік зиянкестерімен күресуде фунгицид ретінде т.б. салаларда қолдануға мүмкіндік бар деп қорытындылауға болады [4].

ӘДЕБИЕТ

- [1] Худяков В.А., Прошин А.П., Кислицына С.Н. Современные композиционные строительные материалы. – М.: Изд-во Ассоц. строит. вузов, 2006. – 141 с.
- [2] Стоянов С.О., Нуриев Н.К. Технологическая линия по производству серных и других однородных композиций // Вестник Казан. техн. ун-та. Химическая технология. – 2010. – Т. 16, № 14. – С. 47-49.
- [3] ГОСТ 127.2-93. Сера техническая. Методы испытаний. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 52 с.
- [4] Королев Е.В. Структура и свойства особо тяжелых серных композиционных материалов: Дис. ... канд. хим. наук. – Пенза: ПГАСА, 2000. – 198 с.

REFERENCES

- [1] Khudyakov V.A., Proshin A.P., Kislitsyna S.N. Modern composite building materials. M.: Publishing House of the Assots. building universities, 2006. 141 p.
- [2] Stoyanov S.A., Nuriev N.K. Technological line for production of sulfuric and other homogeneous compositions // Herald of the Kazan. tech. univ. Chemical technology. 2010. Vol. 16, N 14. P. 47-49.
- [3] GOST 127.2-93. Sulphur technical. Test method. In. 1997-01-01. M.: IPK Publishing standards, 2002. 52 p.
- [4] Korolev E.V. Structure and properties of especially heavy sulfur composite materials: Dis. .... Cand. chem. sciences'. Penza: SCIENTIFIC, 2000. 198 p.

Резюме

*С. С. Сатаева, А. У. Имангалиева*

ИССЛЕДОВАНИЕ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕРЫ  
АТЫРАУСКОГО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

**Аннотация.** В работе рассмотрены отходы нефтепереработки серы Атырауского нефтеперерабатывающего завода (АНПЗ). Исследованы основные показатели технической серы: процентное содержание серы в составе серного отхода, зола, кислоты в пересчете на серную кислоту, органические вещества и вода. Проведен структурный анализ технической серы на электронном растровом микроскопе JSM - 6490LV.

Полученные экспериментальные данные соответствуют ГОСТ 127.1-93 «Техническая сера». Установлено, что в составе технической серы содержится 99,90 % серы.

**Ключевые слова:** отходы серы, структурный состав, физико-химические показатели: массовая доля серы, зольность, кислотность, органические вещества, вода.

---

---

## Summary

*S. S. Satayeva, A. U. Imangaliyeva*

### STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE SULFUR OF ATYRAU OIL REFINERY

The paper deals with sulfur waste Atyrau refinery (ANPP). The main indicators of technical sulfur were investigated: the percentage of sulfur in the composition of sulfur waste, ash, acid in terms of sulfuric acid, organic substances, water and this waste of production was investigated by an electronic scanning microscope JSM - 6490LV.

The experimental data obtained correspond to GOST 127.1-93 "Technical sulfur". It is proved that 99.90 % sulfurs contained in technical sulfur.

**Keywords:** sulfur waste, structural composition, physical and chemical parameters: sulfur, ash, acidity, organic matter, water.

*Е. Е. ЕРГОЖИН, Т. К. ЧАЛОВ, Е. А. МЕЛЬНИКОВ*

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

## **СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Аннотация.** В обзорной статье рассмотрено сорбционное извлечение ионов палладия синтетическими ионитами различной природы. Показаны и определены оптимальные условия концентрирования. Построены изотермы сорбции из индивидуальных и многокомпонентных растворов. Показано, что рассмотренные сорбенты обладают хорошими емкостными характеристиками и их можно использовать для накопления больших количеств ионов благородных металлов.

**Ключевые слова:** синтез, иониты, сорбция, палладий.

В процессе аффинажа металлов платиновой группы (МПП) образуются большие объемы отработанных растворов, содержащих МПП, в том числе платину и палладий в количестве до нескольких сотен мг/л. Для извлечения МПП из таких растворов обычно используют методы осаждения их в виде малорастворимых соединений, цементации или электролиза. При этом далеко не всегда достигается глубокое извлечение МПП из растворов и, кроме того, образуются твердые продукты с их низким содержанием, дальнейшая переработка которых с целью выделения целевых компонентов вызывает существенные затруднения. Представлялось, что лучшие результаты при извлечении МПП из отработанных аффинажных растворов может обеспечить применение методов ионного обмена, тем более, что имеется большое число публикаций, в которых доказана высокая избирательность некоторых ионитов к МПП. Тем не менее, в настоящее время при проведении аффинажа МПП ионный обмен применяется достаточно редко. Связано это, с одной стороны, с тем, что подавляющее большинство работ, в которых рассматривается сорбция МПП, направлено на выполнение аналитических задач (концентрирование МПП и их последующее аналитическое определение) и выполнено при использовании экспериментальных образцов ионитов, а работы, посвященные применению ионного обмена для решения технологических проблем, выполнены, в основном, с использованием промышленных конденсационных ионитов, не проявляющих выраженную селективность к МПП и уступающих по эксплуатационным свойствам полимеризационным ионитам. Имеются определенные проблемы и с выбором ионитов для извлечения платины и палладия из растворов, получаемых при переработке отработанных катализаторов в нефтехимической промышленности по технологии, основанной на выщелачивании ценных компонентов путем гидрохлорирования.

Между тем, благодаря прогрессу в области синтеза ионообменных материалов, в настоящее время потребителям стали доступными промышленные полимеризационные ионообменные смолы с разнообразными функциональными группами. Есть основание надеяться, что, благодаря применению некоторых из таких ионитов окажется возможным решить задачи глубокого доизвлечения МИГ из отработанных аффинажных растворов и извлечения платины и палладия из дезактивированных катализаторов нефтехимии [1].

В работе представлен обзор по сорбционному извлечению ионов палладия.

Разработан метод определения палладия (II) с использованием сополимера малеинового ангидрид-стирола, модифицированного 1-аминофенол-2-гидрокси-4-сульфокислотой и формальдегидом. Новый полимерный сорбент идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Устойчивость к температуре сорбента исследована термогравиметрическим методом. Исследована сорбция и десорбция полученного сорбента с ионом палладия (II) и определены оптимальные условия концентрирования. Сорбционно-фотометрическая методика включает сорбционное концентрирование палладия (II) буферным раствором (рН 4), десорбцию раствором HCl (при котором степень десорбции достигает 98 %). Методика использована для определения палладия в стандартной магматической горной породе МО-3 [2].

Авторами [3] исследовано влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола на сорбцию хлоридных комплексов платины (IV), палладия (II) и золота (III) из индивидуальных и многокомпонентных растворов в присутствии ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II) и серебра (I). Из полученных данных сделан вывод, что степень сульфэтилирования полиаминостирола в значительной мере влияет на извлечение хлоридных комплексов ионов платины (IV). При увеличении степени модифицирования сорбция данных ионов металлов заметно уменьшается. Для хлоридных комплексов ионов палладия (II) и золота (III) аналогичной закономерности не обнаружено. Изучены регенерационные свойства сорбентов. Выявлено, что лучшим регенерантом является солянокислый раствор тиомочевины, при использовании которого степень десорбции ионов благородных металлов максимальна.

Для извлечения серебра (I), платины (IV) и палладия (II) из разбавленных водных систем предложен полисилоксан с привитыми группами рубеоноводородной кислоты. Сорбент впервые синтезирован с применением современной золь-гель-технологии и характеризуется высокой степенью модифицирования поверхности; концентрация привитых дитиооксамидных групп достигает 0,90 ммоль/г. Построены изотермы сорбции серебра (I), платины (IV) и палладия (II) из индивидуальных растворов. Проведена математическая обработка полученных кривых уравнениями моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха и Тота, в результате чего определены значения обменной емкости модифи-

цированного полисилоксана. Показано, что сорбент обладает хорошими емкостными характеристиками и его можно использовать для накопления больших количеств ионов благородных металлов [4].

В работе [5] обоснован метод прививки дитиакраун-эфира и его линейного аналога к поверхности кремнезема, предусматривающий предварительный синтез кремнийорганического производного. Подчеркнута важность стадии ацилирования в процессе прививки. Она необходима для предотвращения сорбции комплексных анионов платиновых металлов по анионообменному механизму, вероятность которого растет за счет протонирования спейсера в кислой среде. Изучено взаимодействие ионов палладия (II) с привитыми лигандами в солянокислых средах. Макроциклический эффект не вносит заметного вклада в связывание ионов палладия (II), и для создания сорбентов для молекулярного распознавания ионов платиновых металлов предпочтительно использовать линейные лиганды.

Для извлечения палладия (II) из раствора на фоне сопутствующих компонентов авторами [6] предложен полисилоксан, модифицированный группами рубеановодородной кислоты (ДТОАП). Сорбент синтезирован впервые в Институте органического синтеза УрО РАН с использованием «золь-гель»-технологии. Сорбцию палладия (II) проводили в условиях конкурентного процесса в присутствии 9 возможных сопутствующих ионов металлов. В интервале pH от 1,0 до 4,0 палладий (II) в статических условиях количественно и селективно извлекается на ДТОАП из раствора, содержащего ионы переходных металлов, в том числе платины (IV). Для полного извлечения палладия (II) в фазу сорбента необходимо 30 мин. Показано, что сорбция палладия (II) имеет обратимый характер, количественная десорбция иона металла с поверхности сорбента возможна с применением 1 %-го раствора тиомочевины в 1 М соляной кислоте. При сорбции в динамических условиях достигнуто отделение палладия (II) от платины (IV) и сопутствующих ионов неблагородных металлов. Установлено, что ДТОАП количественно извлекает до 0,2 ммоль/г палладия (II). Разработана методика атомно-абсорбционного определения палладия (II) с предварительным концентрированием на модифицированном полисилоксане, которая апробирована при анализе модельных и промышленных растворов с высоким солевым фоном.

Изучено влияние степени замещения сульфэтилированного хитозана, сшитого глутаровым альдегидом, на сорбцию хлоридных комплексов Pd (II) из растворов сложного состава в присутствии Pt (IV), Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Zn (II). Установлено, что сорбция ионов неблагородных металлов в условиях эксперимента при pH 0,5-5,0 практически полностью подавляется. Наиболее значительное мешающее влияние на сорбцию Pd (II) оказывает Pt (IV). На основании расчета коэффициентов селективности K<sub>Pd/Pt</sub> показано, что с увеличением степени замещения хитозана от 0,3 до 0,5 возрастает селективность сорбции Pd (II) по сравнению с ионами Pt (IV). Получены интегральные кинетические кривые сорбции Pd (II), проведена мате-

матическая обработка полученных зависимостей моделями диффузионной и химической кинетики. Установлено, что равновесие в системе раствор хлорида палладия (II)-сорбент достигается в течение 40 мин контакта фаз. Показано, что количественная десорбция Pd и Pt с поверхности сорбентов достигается в динамических условиях при использовании  $3,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  раствора хлороводородной кислоты [7].

В работе [8] авторами изучена сорбция Pd (II), Ag (I) и Cu (II) из азотнокислых растворов кремнеземами, химически модифицированными  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом. На основании исследования твердых фаз методами ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрии высказано предположение, что при сорбции палладия из азотнокислых растворов имеют место следующие процессы: координация ионов палладия к атомам азота функциональной группы, взаимодействие ионов палладия с кремнеземной матрицей, а также образование полиядерных комплексов. В качестве десорбента палладия предложено использовать 5 %-ный раствор тиомочевины в 0,1 М HCl. Определено, что время установления постоянных значений сорбции в статических условиях составляет, мин: для Ag (I) – 10, для Cu (II) – 20, Pd (II) – 30. Ряд сорбируемости ионов в одинаковых условиях из 2 М HNO<sub>3</sub> следующий:  $A_{\text{Ag (I)}} > A_{\text{Pd (II)}} \gg A_{\text{Cu (II)}}$ . При этом из растворов с концентрацией HNO<sub>3</sub> < 1 М ионы серебра не сорбируются, что создает предпосылки для их разделения.

Исследованы [9] сорбция и десорбция ионов серебра и палладия из водных растворов на углеродных нанотрубках, синтезированных при различных условиях методом осаждения из газовой фазы (CVD) и окислительно функционализированных последующей обработкой. Показано, что значительное различие в сорбционной емкости образцов, окисленных при одинаковых условиях (HNO<sub>3</sub> конц., T = 120 °C), обусловлено изменением условий синтеза (температуры и типа катализатора). Изучены основные характеристики сорбента и показано его преимущество в сравнении с активированным углем и другими сорбентами. Исследованы изотермы сорбции Ag<sup>+</sup> и Pd<sup>2+</sup> в зависимости от различных параметров, найдены оптимальные условия концентрирования элементов в динамическом режиме. Последующий анализ концентрата в элюированном растворе осуществляли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени (ААС), а в твердой фазе, извлеченной из колонки, – методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом (АЭС). Продемонстрированы высокая степень концентрирования (200–600) и полнота извлечения (выше 95 %) исследованных элементов. Полученные в этих условиях пределы определения (ПО) Ag<sup>+</sup> и Pd<sup>2+</sup> при X<sub>конц</sub> = 300 методом АЭС –  $5 \cdot 10^{-8}$  и  $1 \cdot 10^{-7}$  % масс.; ААС – 0,3 и 0,8 нг/мл соответственно, что на два порядка лучше, чем при прямом определении. Правильность определения подтверждена методом «введено - найдено», а также сравнением результатов обоих методов.

Авторы [10] установили закономерности сорбции Pt (IV) и Pd (II) из сульфатно-хлоридных растворов на новом органоминеральном сорбенте, полученном нанесением полианилина на поверхность углерод-минерального материала. Показано, что емкость сорбента по платиновым металлам не снижается в присутствии ионов Cu (II). Присутствие хлорид-, сульфат-, оксалат-ионов в растворе в концентрациях, в 10-50 раз превышающих концентрацию платинового металла, снижает его сорбцию на 15-30 %. Модифицированный сорбент применялся для извлечения ионов Pd (II) из раствора отработанного гомогенного медно-палладиевого катализатора процесса промышленного получения ацетальдегида. В растворе катализатора определено содержание основных компонентов – Pd (II), Cu (II), хлоридов, сульфатов и оксалат-ионов. Степень извлечения палладия за одну стадию составила  $95,3 \pm 0,3$  %.

В [11] изучены свойства сорбентов на основе силикагеля, модифицированного азогидразонными (формазановыми) группами по отношению к ионам благородных металлов. Описано получение сорбентов с размером частиц около 6 мкм. Установлены основные количественные характеристики эффективности извлечения ионов благородных металлов. Определены оптимальные условия сорбции металлов и показано, что полученные сорбенты наиболее эффективно извлекают золото и палладий.

В [12] авторами выполнены экспериментальные исследования сорбции хлоридных комплексов золота и палладия гуминовыми кислотами, выделенными из торфа. Установлено, что гуминовые кислоты способны восстанавливать золото с образованием наночастиц на поверхности. Взаимодействие гуминовых кислот с растворами палладия останавливается на стадии сорбции. Показано, что вероятность восстановления ионов благородных металлов определяется соотношением окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

Таким образом, сорбционная технология по извлечению палладия представляет собой один из эффективных методов предварительной и глубокой очистки от растворенных веществ сточных вод предприятий различных отраслей промышленности. Преимуществами данного метода являются возможность поглощения веществ из многокомпонентных смесей и высокая степень извлечения.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Абовский Н.Д. Сорбция палладия (II), платины (II) и платины (IV) из хлоридных растворов на ионитах с различными функциональными группами: Автореф. дис. ... к. х. н.: 05.17.02. – Санкт-Петербург, 2008. – 20 с.

[2] Абилова У.М., Гашимова Э.Н., Чырагов Ф.М. Определение палладия (II) в магматической горной породе после концентрирования хелатообразующим сорбентом // Отходы, причины их образования и перспективы использования. – Краснодар, 26-27 марта 2019 г. – С. 167-169.

[3] Марчук А.А., Алифханова Л.М., Петрова Ю.С., Неудачина Л.К. Влияния степени сульфозилирования полиаминоспирола на селективность сорбции ионов благородных металлов // Актуальные проблемы развития естественных наук. – Екатеринбург, 2018. – С. 94-98.



[4] Неудачина Л.К., Холмогорова А.С., Пузырев И.С., Галиева З.Р. Обменная емкость ионитов на основе полисилоксанов, модифицированных дитиооксамидными группами, по отношению к серебру (I), платине (IV) и палладию (II) // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92, № 11. – С. 1779-1785.

[5] Буслаева Т.М., Боднар Н.М., Громов С.П., Копылова Е.В., Лисичкин Г.В., Эрлих Г.В. Роль макроциклического эффекта в комплексообразовании палладия (II) с лигандами, закрепленными на твердом носителе // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – № 7. – С. 1190-1195.

[6] Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Галиева З.Р., Шакирова Е.А., Пузырев И.С. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84, № 3. – С. 5-13.

[7] Капитанова Е.И., Ибрагимов А.А., Петрова Ю.С., Пестов А.В., Неудачина Л.К. Влияние степени сульфозилирования хитозана на сорбцию хлоридных комплексов палладия (II) из растворов сложного состава // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 2. – С. 249-256.

[8] Волчкова Е.В., Борягина И.В., Буслаева Т.М., Аблицов А.А., Боднар Н.М., Эрлих Г.В. Сорбция палладия (II) из азотнокислых растворов кремнеземом, модифицированным аминогруппами // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2016. – № 3. – С. 12-19.

[9] Гражулене С.С., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И., Редькин А.Н. Определение серебра и палладия методами атомной спектроскопии после сорбционного концентрирования на углеродных нанотрубках // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 8. – С. 5-10.

[10] Адеева Л.Н., Диденко Т.А., Помыткина Е.Н., Вакунова М.С., Борбат В.Ф. Сорбционное извлечение Pd (II) из раствора отработанного гомогенного медно-палладиевого катализатора модифицированным углеродминеральным сорбентом // Цветные металлы. – 2014. – № 5(857). – С. 30-33.

[11] Коншина Д.Н., Коншин В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Карандашев В.К. Получение и исследование свойств силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными (формазановыми) группами для извлечения благородных металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 3. – С. 485-493.

[12] Радомская В.И., Носкова Л.П., Павлова Л.М. Взаимодействие хлоридных комплексов золота и палладия с гуминовыми кислотами // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 8 (91). – С. 62-68.

## REFERENCES

[1] Abovskij N.D. Sorbcija palladija(II), platiny(II) i platiny(IV) iz hlорidnyh rastvorov na ionitah s razlichnymi funkcional'nymi gruppami: Avtoreferat dis. ... k. h. n.: 05.17.02. Sankt-Peterburg, 2008. 20 p.

[2] Abilova U.M., Gashimova Je.N., Chyragov F.M. Opredelenie palladija (II) v magmaticheskoj gornoj porode posle koncentrirovaniya helatobrazujushhim sorbentom // Othody, prichiny ih obrazovaniya i perspektivy ispol'zovaniya. Krasnodar, 26-27 marta 2019. P. 167-169.

[3] Marchuk A.A., Alifhanova L.M., Petrova Ju.S., Neudachina L.K. Vlijaniya stepeni sul'fojetilirovaniya poliaminostirola na selektivnost' sorbcii ionov blagorodnyh metallov // Aktual'nye problemy razvitiya estestvennyh nauk. Ekaterinburg, 2018. P. 94-98.

[4] Neudachina L.K., Holmogorova A.S., Puzyrev I.S., Galieva Z.R. Obmennaja emkost' ionitov na osnove polisiloksanov, modifitsirovannyh ditiоoksamidnymi gruppami, po otnosheniju k serebru (I), platine (IV) i palladiju (II) // Zhurnal fizicheskoy khimii. 2018. Vol. 92, N 11. P. 1779-1785.

[5] Buslaeva T.M., Bodnar N.M., Gromov S.P., Kopylova E.V., Lisichkin G.V., Jerlich G.V. Rol' makrociklicheskogo jeffekta v kompleksoobrazovanii palladija (II) s ligandami, zakreplennymi na tverdom nositele // Izvestija Akademii nauk. Serija himicheskaja. 2018. N 7. P. 1190-1195.

[6] Holmogorova A.S., Neudachina L.K., Galieva Z.R., Shakirova E.A., Puzyrev I.S. Sorbционно-атомно-абсорбционное определение палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана // Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2018. Vol. 84, N 3. P. 5-13.

[7] Kapitanova E.I., Ibragimova A.A., Petrova Ju.S., Pestov A.V., Neudachina L.K. Vlijanie stepeni sul'fojetilirovanija hitozana na sorbciju hlорidnyh kompleksov palladija (II) iz rastvorov slozhnogo sostava // Zhurnal prikladnoj himii. 2018. Vol. 91, N 2. P. 249-256.

[8] Volchkova E.V., Borjagina I.V., Buslaeva T.M., Ablicov A.A., Bodnar' N.M., Jerlih G.V. Sorbcija palladija (II) iz azotnokislyh rastvorov kremnezemom, modifitsirovannym aminogruppami // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Cvetnaja metallurgija. 2016. N 3. P. 12-19.

[9] Grazhulene S.S., Telegin G.F., Zolotareva N.I., Red'kin A.N. Opredelenie srebra i palladija metodami atomnoj spektrometrii posle sorbtsionnogo koncentrirovanija na uglerodnyh nanotrubkah // Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov. 2015. Vol. 81, N 8. P. 5-10.

[10] Adeeva L.N., Didenko T.A., Pomytkina E.N., Vakunova M.S., Borbat V.F. Sorbtsionnoe izvlechenie Pd (II) iz rastvora otrabotannogo gomogenного медно-palladieвого katalizatora modifitsirovannym uglerodmineral'nym sorbentom // Cvetnye metally. 2014. N 5(857). P. 30-33.

[11] Konshina D.N., Konshin V.V., Dzheloda R.H., Shkinev V.M., Danilova T.V., Karandashev V.K. Poluchenie i issledovanie svojstv silikagelej s kovalentno immobilizovannymi azogidrazonnymi (formazanovymi) gruppami dlja izvlechenija blagorodnyh metallov // Sorbtsionnye i hromatograficheskie processy. 2014. Vol. 14, N 3. P. 485-493.

[12] Radomskaja V.I., Noskova L.P., Pavlova L.M. Vzaimodejstvie hlорidnyh kompleksov zolota i palladija s guminovymi kislotami // Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. 2014. N 8(91). P. 62-68.

### Резюме

*Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, Е. А. Мельников*

### ӘРТҮРЛІ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР НЕГІЗІНДЕ ПАЛЛАДИЙДІ СОРБЦИЯЛЫҚ БӨЛІП АЛУ

Шолу мақаласында палладий иондарын әр түрлі табиғаттағы синтетикалық иониттермен бөліп алу қарастырылған.

**Түйін сөздер:** синтез, иониттер, сорбция, палладий.

### Summary

*E. E. Ergozhin, T. K. Chalov, Ye. A. Melnikov*

### SORPTION EXTRACTION OF PALLADIUM BASED ON VARIOUS ORGANIC COMPOUNDS

In a review article, sorption extraction of palladium ions by synthetic ionites of various nature is considered. The optimal concentration conditions are shown and determined. Sorption isotherms are constructed from individual and multicomponent solutions. It was shown that the considered sorbents have good capacitive characteristics and can be used to accumulate large quantities of noble metal ions.

**Key words:** synthesis, ion exchangers, sorption, palladium.

---

---

ZH. K. YELEMESOVA<sup>1,2</sup>, R. SHEN<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan,

<sup>2</sup>Institute of Combustion Problems, Almaty, Republic of Kazakhstan,

<sup>3</sup>Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, China.

E-mail: yelemessova.zh@gmail.com

## METAL-ORGANIC FRAMEWORKS BASED ENERGY PROPELLANT: EFFECT ON COMBUSTION OF AMMONIUM NITRATE AND MAGNESIUM COMPOSITION

**Abstract.** In order to obtain a better understanding of the combustion characteristics of ammonium nitrate (AN) and carbon (C) mixtures (AN/C), burning tests and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were performed. Ammonium nitrate is widely used in rocket fuels, in explosives and gas generators as an oxidant. However, several major drawbacks have reduced the scope of the application. In order to improve these disadvantages of AN in the composition of composites, energy materials use activated carbon with metal oxides as a metal organic frameworks (MOFs). In addition, the influence of copper oxide on the combustion of compositions and its thermal characteristics was studied. Compositions were combusted at the pressure of 1 MPa, 2 MPa, 3 MPa and 3,5 MPa in the combustion chamber and the burning rates were determined. With the addition of a metal oxide, burning rate has increased for 2–3 times. The thermal characteristics of compositions were analyzed using DSC at different heating rates, and the activation energy of the system was calculated.

**Key words:** Energetic materials, ammonium nitrate, activated carbon, copper oxide, burning rate, activation energy.

**Introduction.** Energy materials have several advantages: (1) do not consume oxygen from the environment (chemical transformation reactions occur due to internal oxygen resources); (2) it is possible to control the rate of a chemical reaction in a rather wide range from burning to explosion (10-5 seconds); (3) allow in the shortest possible time to obtain large amounts of the required energy for the target application. The above listed advantages continue to attract the attention of researchers for more than a hundred years, the results of previous work in this area have opened up access to the development of technical progress that we have today.

Metal–organic frameworks (MOFs) have attracted great attention because of their intriguing molecular topologies and potential applications in chemical separation, gas storage, drug delivery, catalysis and chemical sensor technology. Particularly, MOFs could also be potential energetic materials because of their high densities and high heats of detonation. The porous crystalline structure attracts attention due to its high specific surface characteristics and the possibility of changing their physicochemical properties by introducing metal centers [1]. However, the process for preparing these bulk polymers is expensive and multistage. In this connection, it is of interest to search for alternative methods for obtaining bulk materials, one of which are structures based on graphene oxide

frameworks and activated carbon materials. The growing popularity of multilayer graphene's is due to the uniqueness of their physical and chemical properties. A promising, simple and cost-effective method is the production of activated carbon materials from plant wastes like rice husk or walnut shell [1-3].

Ammonium nitrate (AN) is widely used as a fertilizer and as an ingredient in industrial explosives or oxidizing chemicals because it is relatively cheap, releases almost 100% gaseous products when it reacts, and has a positive oxygen balance (+20.0%). Recently, AN-based compositions have been investigated for use as oxidizers of rocket propellants and gas generators for air bags, because AN does not contain toxic halogens. However, AN has several disadvantages, such as a low combustion performance, high hygroscopicity, and solid-state phase transitions at temperatures below 100°C. Many combinations of combustible contents and additives with AN have thus been explored in an attempt to improve these properties [4, 5]. For example, AN-based compositions with metal oxides are beneficial with respect to burning rate and hygroscopicity [6,7]. However, while these studies have demonstrated the thermal properties and structures of mixtures of AN with metal oxides, evolved gas analyses have not been carried out.

Understanding the thermal characteristics of AN and mixtures of AN with combustibles and additives is necessary for enabling its general use in potential new applications, such as propellants and gas generators. Consequently, this study aimed to understand the mechanism of decomposition of AN-based mixtures, with an emphasis on the analysis of the gases that evolve from AN, carbon, and copper oxide (CuO) mixtures. Carbon is a typical combustible material, but there are many different forms of carbon with different physical properties [8-10].

The purpose of this study is to evaluate the influence of carbon properties on the combustion of AN/C and to clarify the relationship between combustion and the thermal decomposition of AN/C.

## EXPERIMENTAL

*2.1. Materials and Propellant Samples.* Activated carbon was obtained in the Laboratory of Functional Nanomaterials of the Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan. Mechanical treatment (15 min) of ammonium nitrate (purity 99%) powder was carried out in a planetary mill. Ammonium nitrate was used as an oxidizer in the condensed mixture with a diameter of 212-250µm. Magnesium (Mg) was used as a fuel, and its diameter was 200µm. The diameter of the metal oxide particles was 60-70 µm, and it acted as a catalyst. Nitrate cellulose was used as a binder.

*2.2. Measurement of Burning Characteristics.* The diameter of compositions is 6 mm and the length is 10 mm. The process of combustion was studied under gas pressure in the combustion chamber. Each sample was heated up and ignited with nichrome wire. Each of the samples is ignited under a pressure of 1-3,5 MPa. The combustion of compositions was registered using high-speed cameras. These recorded videos were used to determine the burning rate. The degree of measu-

rement error of 0.01 mm is measured from the dependence of the height of the surface combustion.

All measurements were made 3 times under pressure and were calculated using the average burning rate. If 1/3 of the sample is not ignited or does not burn the burning rate is not determined. Figure 1 shows the equipment for practical work.

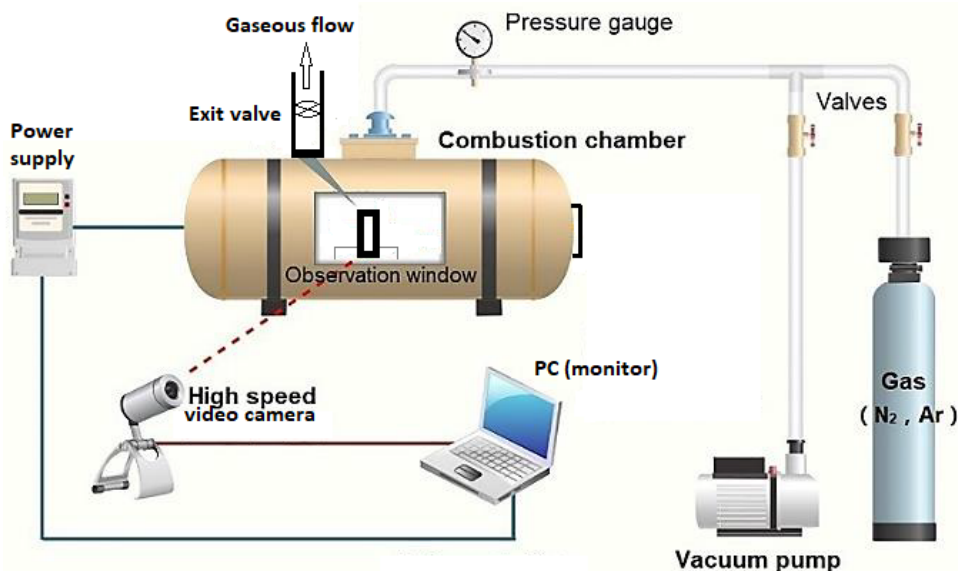


Figure 1 – Scheme of the combustion chamber under pressure

**2.3. Measurement of Thermal Decomposition Behavior.** Thermal analysis is a fast and effective method for studying thermal fires of energy materials. The description of the thermal decomposition was investigated in a Differential Scanning Calorimeter in temperature intervals from 30°C to 550°C. The equipment operates in atmospheric pressure in a stream of nitrogen (300 cm<sup>3</sup>/min). DSC-TG is working with the heating rate of ( $\beta$ ) 5–20 K·min<sup>-1</sup>. In DSC-TG equipment, the standard line of DSC-TG was measured four times for each sample.

## RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Combustion characteristics.** Figure 2 shows the mechanism of combustion of AN/Mg composites in the combustion chamber at a pressure of 1 MPa, 2 MPa, 3 MPa and 3.5 MPa and depending on the increase in pressure the increases in burning rate in the form of a line.

Figure 3 shows the mechanism of combustion of AN/Mg/C composites in the combustion chamber at a pressure of 1 MPa, 2 MPa, 3 MPa and 3.5 MPa.

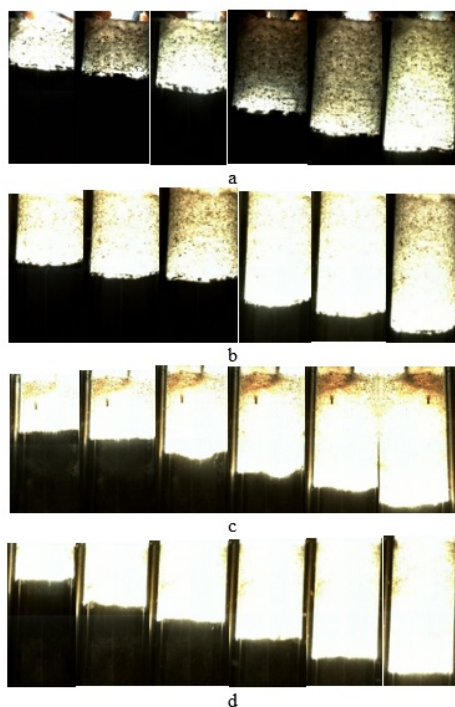


Figure 2 – Burning images of AN/Mg composites at pressures (a) – 1 MPa, (b) – 2 MPa, (c) – 3 MPa and (d) – 3.5 MPa

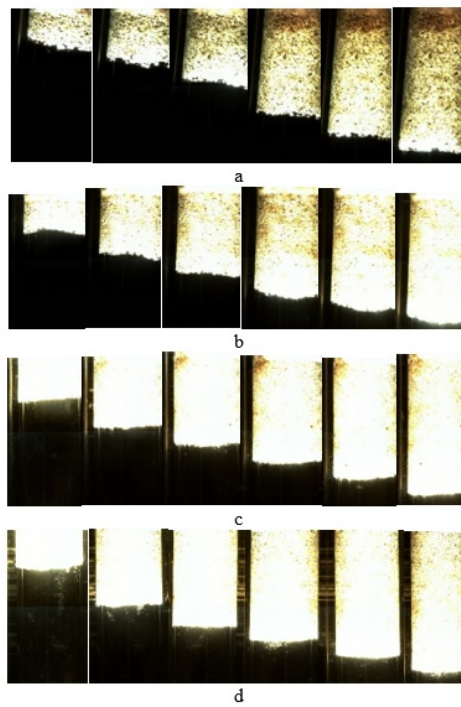


Figure 3 – Burning images of AN/Mg/C composites at pressures (a) – 1 MPa, (b) – 2 MPa, (c) – 3 MPa and (d) – 3.5 MPa

And a linear increase in combustion rates due to a linear increase in pressure on composites AN/Mg/C. Compared with the AN/Mg system, the lower pressure limit was reduced, and the burning rates increased the catalytic effect of activated carbon. In addition, some of the disadvantages of ammonium nitrate have been added. According to the experimental results, it can be seen that the propellants are completely burned at high combustion rates.

Figure 4 shows the mechanism of combustion of AN/Mg/C/CuO composites in the combustion chamber at a pressure of 1 MPa, 2 MPa, 3 MPa and 3.5 MPa.

In figure 4 also increases in burning rate due to increases in pressure for AN/Mg/C/CuO. Compared with the AN/Mg system, the PDL was lowered and the burning rates increased by the catalytic effect of CuO.

Characteristics of the burning rates of composite propellants AN/Mg, AN/Mg/C and AN/Mg/C/CuO at different pressures are shown in figure 5.

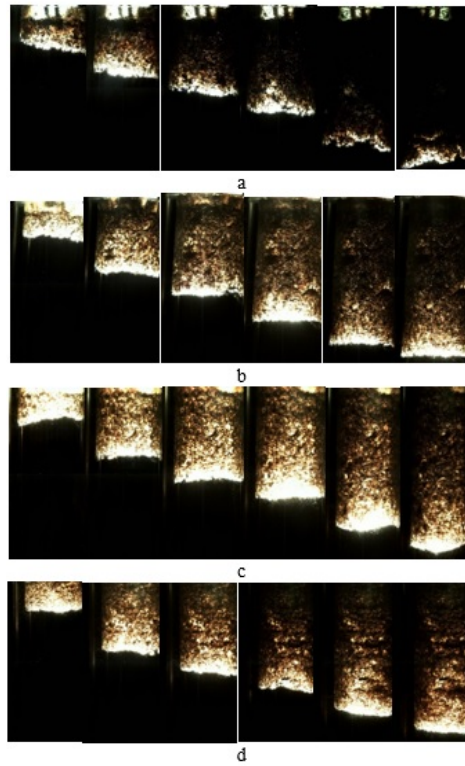


Figure 4 – Burning images of AN/Mg/C/CuO composites at pressures (a) – 1 MPa, (b) – 2 MPa, (c) – 3 MPa and (d) – 3.5 MPa

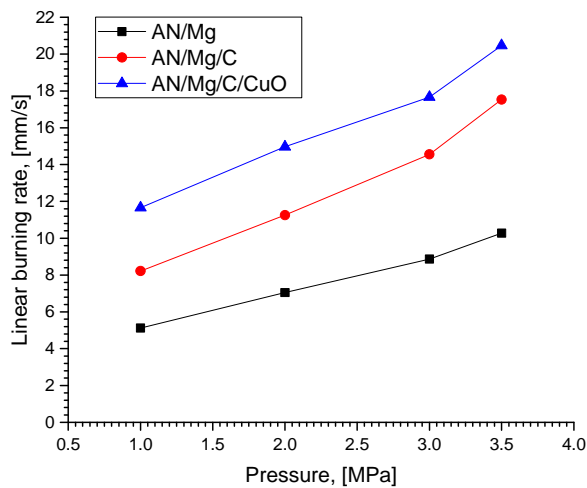
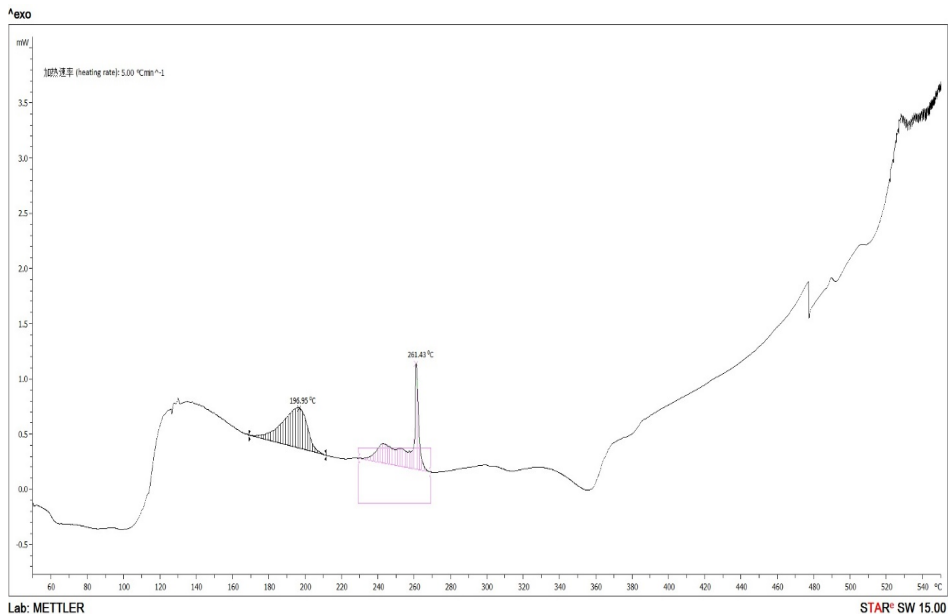


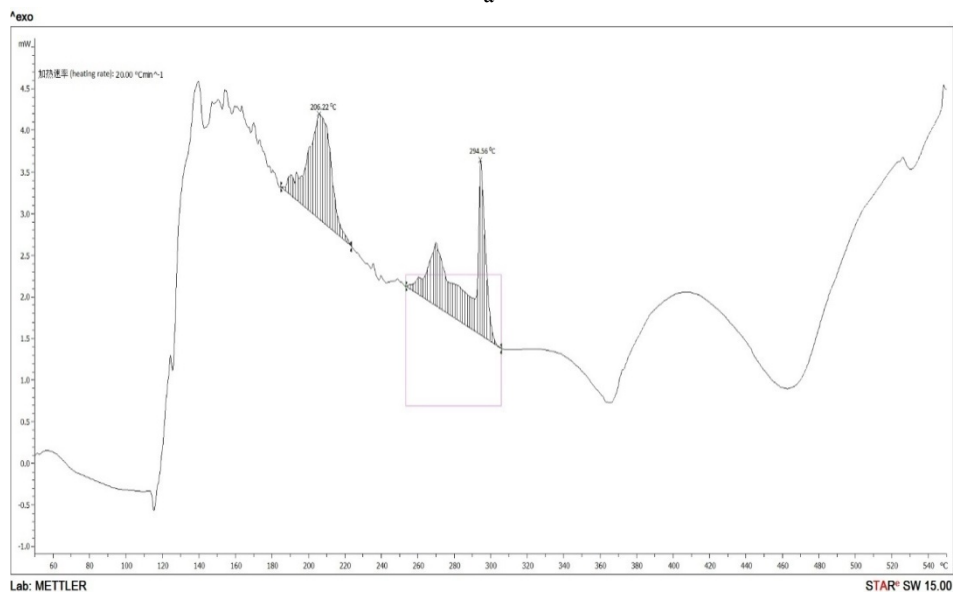
Figure 5 – Dependencies of the burning rates of composites AN/Mg, AN/Mg/C and AN/Mg/C/CuO on the pressure

When adding carbon and CuO, the burning rate of the propellant composites increases by  $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  in average at each pressure.

3.2. *Characteristics of thermal decomposition.* The characteristics of the heat discharge of composites, prepared in different ways, were measured at different heating rates by the DSC method. Figure 6 shows two exothermic peaks at



a

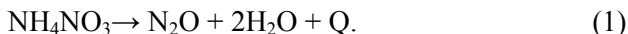


b

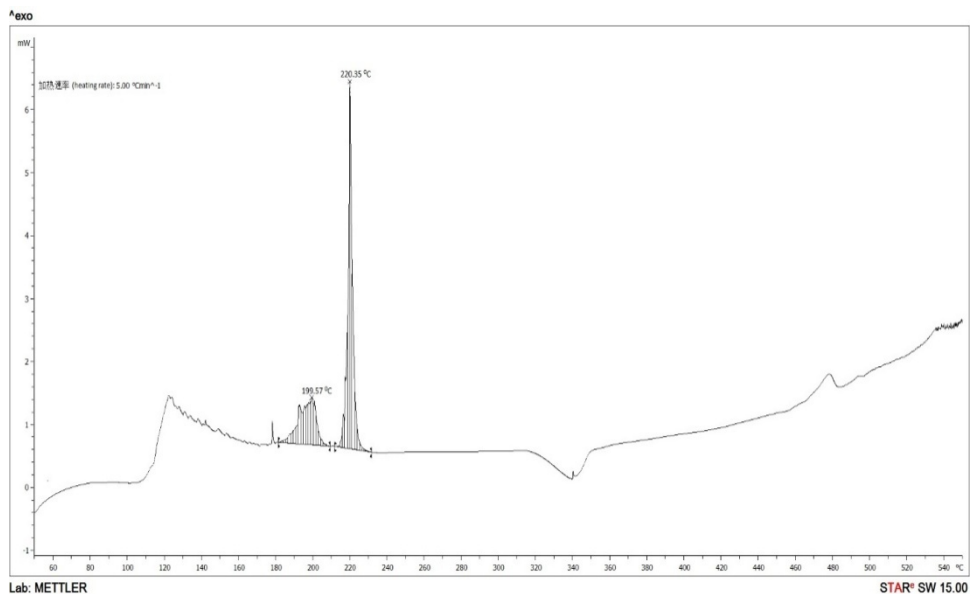
Figure 6 – DSC curves measured at (a)  $\beta=5$  and (b)  $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$  for AN/Mg



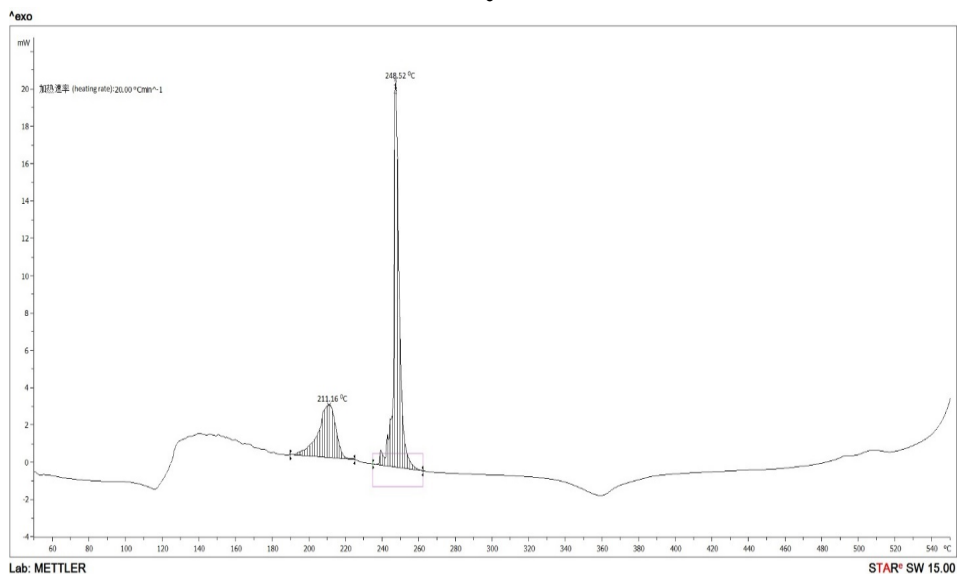
196.95°C and 261.43°C, starting from 165°C to 267°C occurs the main decomposition of ammonium nitrate:



When activated carbon was added, a sharp decrease in heat absorbed by the sample was noticeable from 261.43°C to 220.35°C (figure 7). With the addition of

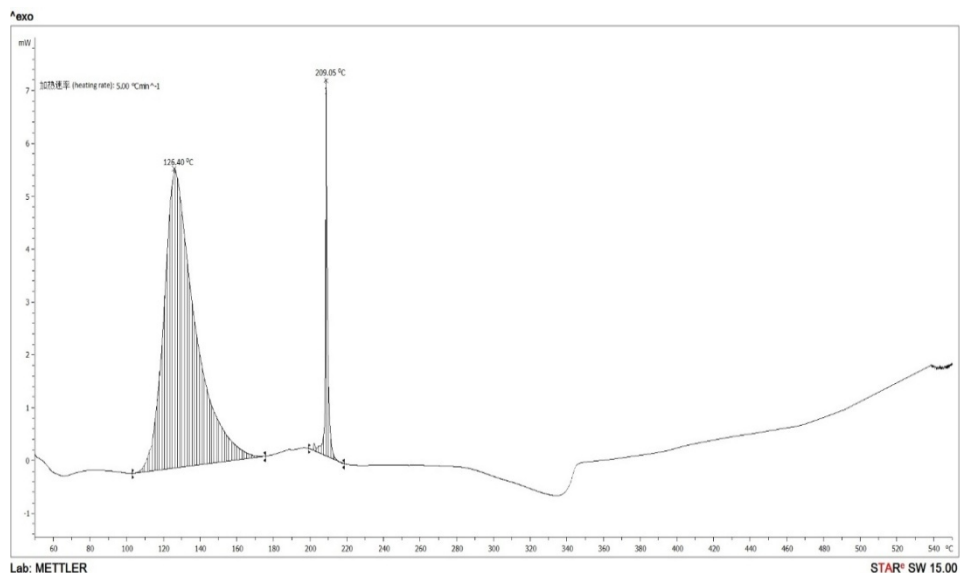


C

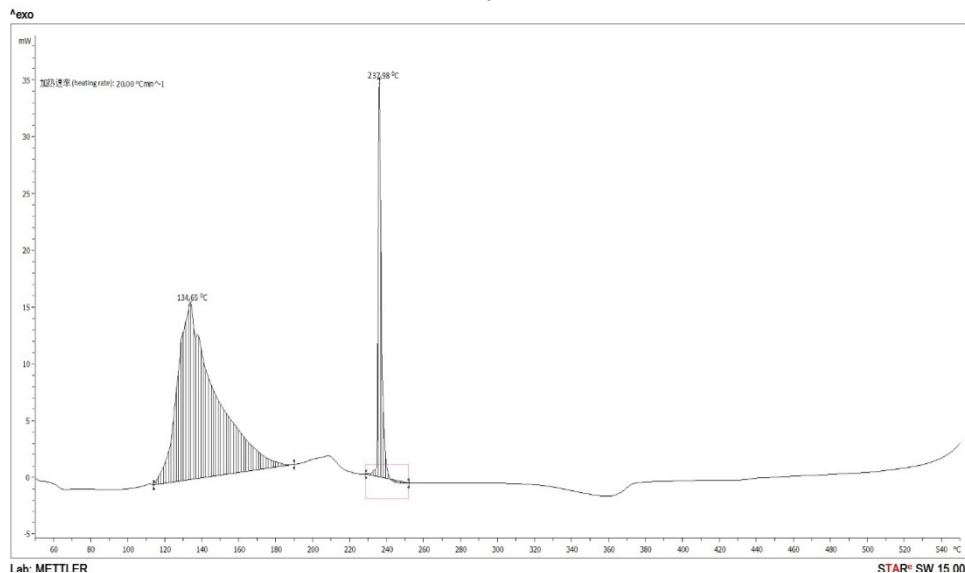


d

Figure 7 – DSC curves measured at (c)  $\beta=5$  and (d)  $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$  for AN/Mg/C



e



f

Figure 8 – DSC curves measured at (e)  $\beta=5$  and (f)  $\beta = 20 \text{ K min}^{-1}$  for AN/Mg/C/CuO

CuO, the thermal decomposition temperature decreased by  $10^\circ\text{C}$  (figure 8). The addition of copper oxide to ammonium nitrate may affect as a catalyst to AN.

Based on the obtained results of DSC, it can be concluded that activated carbon has a direct impact on the process of thermal decomposition of ammonium nitrate, reducing the temperature of complete decomposition and the reaction rate. It is established that the addition of activated carbon from affects the temperature change of phase transitions during the decomposition of ammonium nitrate.

*3.3. Kinetics of thermal decomposition.* The activation energy is important in the kinetics of thermal decomposition and is evaluated using the Kissinger method based on the DSC analysis. This method is widely used and does not require a detailed reaction model. The activation energy ( $E_a$ ) is calculated from the total physical energy of the thermal decomposition and the total amount of activation energy of the chemical reaction, and some researchers have studied the activation energy of composite rocket fuel and solid high-energy materials using the Kissinger method [11, 12].

According to the Kissinger method,  $E_a$  is expressed by the following equation:

$$\frac{E_a}{R} = \frac{d \ln(\beta T_p^{-2})}{dT_p^{-1}}, \quad (2)$$

where  $T_p$  - is the peak temperature of the DTA curve.  $E_a$  can be calculated from the slope of the plot of  $\ln(\beta T_p^{-2})$  against  $T_p^{-1}$ .  $E_a$  can be expected to vary when  $T_p$  on the DSC curve changes with the addition of the catalyst.

The values of composites can be determined by the DSC values measured at each heating rate in determining the activation ( $E_a$ ) of gas generators with  $\beta = 5, 10, 15$  and  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Table 1–3 shows the calculated activation energy ( $E_a$ ) according to the Kissinger method.

Table 1 – Calculation of the activation energy ( $E_a$ ) according to the Kissinger method for the composition AN/Mg

$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$1/T_{\max}$	Heating rate, K/min	$\ln(\beta/T^2)$
261.43	1.870627	5	-9.52688
276.05	1.820830	10	-8.94216
283.52	1.796396	15	-8.58991
294.56	1.761463	20	-8.37838
	slope	-10.8327	
	$E_a$	90062.32	J/mol
		90.06	kJ/mol

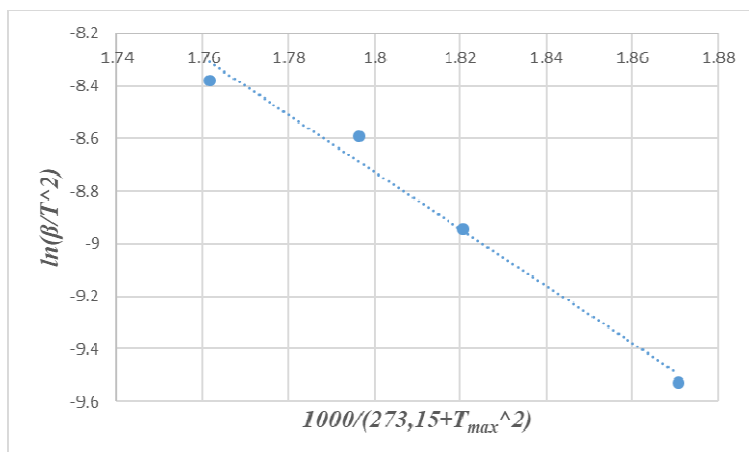


Figure 9 – Kissinger plot of AN/Mg composition

Figure 9 presents the results of calculations in the form of graphs reflecting the slope of the heating rate constant as a function of the variable obtained as the maximum decomposition temperature. As shown by the results of calculations, obtained experimental data, the activation energy of the composition AN/Mg was 90.06 kJ/mol according to the Kissinger method.

Table 2 – Calculation of the activation energy ( $E_a$ ) according to the Kissinger method for the composition AN/Mg/C

$T_{max}, ^\circ\text{C}$	$1/T_{max}$	Heating rate, K/min	$\ln(\beta/T^2)$
220.35	2.026342	5	-9.18661
240.60	1.946472	10	-8.66839
242.61	1.938886	15	-8.27949
248.52	1.916921	20	-8.03973
	slope	-9.9587	
	$E_a$	82795.65	J/mol
		82.80	kJ/mol

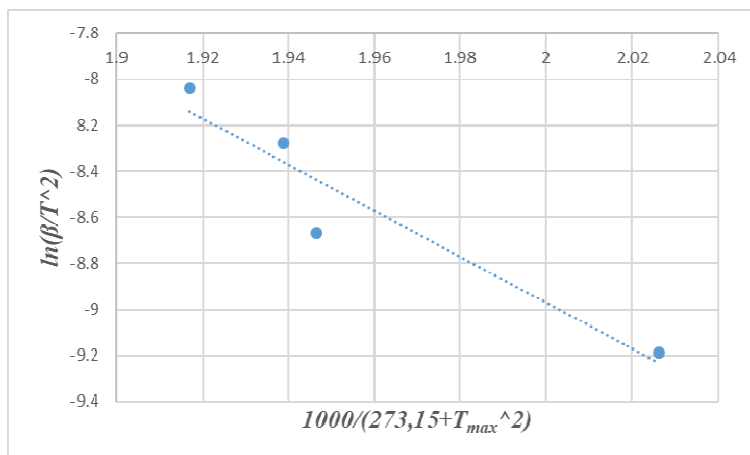


Figure 10 –Kissinger plot of AN/Mg/C composition

In figure 10, as shown by the results of calculations obtained from experimental data, the value of the activation energy of the composition of AN/Mg/C according to the Kissinger method was 82.80 kJ/mol.

Table 3 – Calculation of the activation energy ( $E_a$ ) according to the Kissinger method for the composition AN/Mg/C/CuO

$T_{max}, ^\circ C$	$1/T_{max}$	Heating rate, K/min	$\ln(\beta/T^2)$
209.05	2.073828	5	-9.08194
222	2.019590	10	-8.5083
229.26	1.990406	15	-8.16685
237.98	1.956449	20	-7.95345
	slope	-9.84678	
	$E_a$	81865.14	J/mol
		81.87	kJ/mol

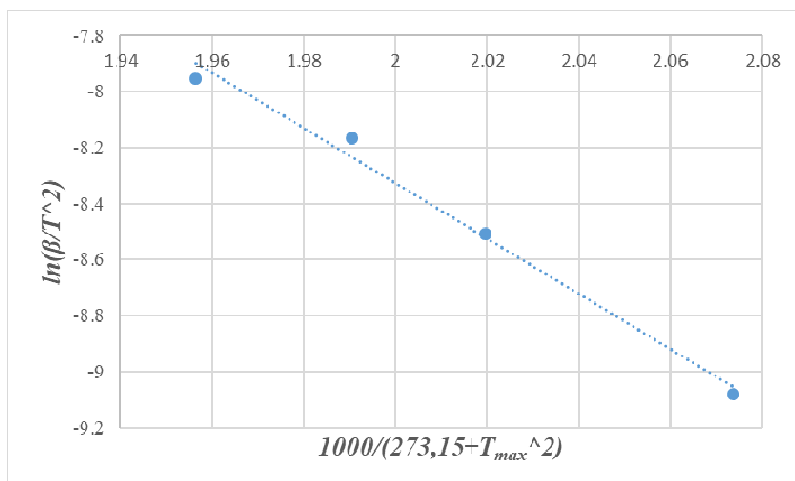


Figure 11 – Kissinger plot of AN/Mg/C/CuO composition

Figure 11 shows the results of calculations obtained from experimental data, the value of the activation energy of the composition of AN/Mg/C/CuO according to the Kissinger method was 81.87 kJ/mol.

The activation energy of composition AN/Mg thermal decomposition is reduced by adding C activated carbon and copper oxide (CuO). These results show that the thermal decomposition of AN/Mg gas generator can be improved by C and CuO.

**Conclusion.** The using of the activated carbon as a fuel for the AN-based compositions increases the burning rate. Addition of CuO to AN/Mg/C increases the burning rate significantly. C and CuO additive reduce the activation energy of the AN/Mg composition from 90.06 kJ/mol to 82.80 kJ/mol and 81.87 kJ/mol. And improves the decomposition reactions in the condensed phase however, the main effect with the addition of CuO to the AN/Mg/C-based propellants can be assumed to take place in the gas phase reaction zone. CuO can be the catalyst for our AN-based propellant system.

## REFERENCES

- [1] Chandan Dey, Tanay Kundu, Bishnu P. Biswal, Arijit Mallick\* and Rahul Banerjee\*. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function Acta Crystallographica Section B. Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2014. Vol. 70. P. 3-10.
- [2] Shenghua Li, Yuan Wang, Cai Qi, Xiuxiu Zhao, Jichuan Zhang, Shaowen Zhang and Siping Pang\*. 3D Energetic Metal–Organic Frameworks: Synthesis and Properties of High Energy Materials // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. P. 1-6.
- [3] Shibashis Halder, Pritam Ghosh, Corrado Rizzoli, Priyabrata Banerjee, Partha Roy. Nitroaromatic explosives detection by a luminescent Cd(II) based metalorganic framework // Journal Polyhedron. 123. 2017. P. 217-225.

[4] Klimova I., Kaljuvee T., Tu'm L., Bender V., Trikkel A., Kuusik R. Interactions of ammonium nitrate with different additives // J Therm Anal Calorim. 2011. Vol. 105. P. 13-26.

[5] Sinditskii V.P., Egorshv V.Y., Levshenkov A.I., Serushkin V.V. Ammonium nitrate: combustion mechanism and the role of additives // Propellants Explos Pyrotech. 2005. Vol. 30. P. 269-80.

[6] Sudhakar A.O.R., Mathew S. Thermal behaviour of CuO doped phase-stabilised ammonium nitrate // Thermochim Acta. 2006. Vol. 451. P. 5-9.

[7] Canterbury J.B., Schlueter S.S., Adams J.H., Walsh R.K. Gas generating compositions containing phase stabilized ammonium nitrate. US Patent № 6019861 A. 2000.

[8] Izato Y., Miyake A., Echigoya H. Influence of the physical properties of carbon on the thermal decomposition behavior of ammonium nitrate and carbon mixtures // Sci Technol Energ Mater. 2009. Vol. 70. P. 101-4.

[9] Miyake A., Izato Y. Thermal decomposition behaviors of ammonium nitrate and carbon mixtures // Int J Energ Mater Chem Prop. 2010. Vol. 9. P. 467-75.

[10] Nakamura H., Saeki K., Akiyoshi M., Takahasi K. The reaction of ammonium nitrate with carbon powder // J Jpn Explos Soc. 2002. Vol. 63. P. 87-93.

[11] Tomoki Naya and Makoto Kohga[a]. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with MnO<sub>2</sub> // Propellants explosive, pyrotech. February 2013. Vol. 38. P. 87-94.

[12] Tomoki Naya, Makoto Kohga. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Propellants explosive, pyrotech. August 2013. Issue 4. Vol. 38. P. 547-554.

## Резюме

*Ж. К. Елемесова, Р. Шен*

### МЕТАЛОРГАНИКАЛЫҚ ҚҰРЫЛЫМ НЕГІЗІНДЕГІ ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ ОТЫҢДАР: АММОНИЙ МЕН МАГНИЙ НИТРАТЫНЫҢ ЖАНУЫНА ӘСЕРІ

Аммиак селитрасы және көміртегі қоспаларының жану сипаттамаларын жақсы түсіну үшін дифференциалды сканерлеу калориметриясын қолдана отырып, жану сынақтары менталда улар жүргізілді. Аммиакселитрасызы мыран отынында, жарылғыш заттармен газгенераторларда тотығу құралы ретінде кеңінен қолданылады. Алайда, бір нешемаңызды кемшіліктері қолдану көлемін қысқартты. Композитті материалдармен энергетикалық материалдар құрамындағы аммонийнитратының көрсетілген кемшіліктерін жою үшін, металлоксидтері бар активтен дірілген көмірметалорганикалық негізретінде қолданылады. Соныменқатар, мысоксидінің композицияның жануына әсері және оның жылу сипаттамаларыз ерттелінді. Композициялар жану камера сында 1 МПа, 2 МПа, 3 МПа және 3,5 МПа қысым мен жанып, жану жылдамдығы анықталынды. Металлоксидінің қосылуыменжану мөлшері 2-3 есеөсті. Композициялардың жылу сипаттамалары әртүрлі қыздыру жылдамдығындағы ДСК көмеі менталданды және жүйенің активтендіру энергиясы есептелінді.

**Түйін сөздер:** энергетикалық материалдар, аммонийнитраты, активтендірілген көмір, мыс оксиді, жанужылдамдығы, активтендіру энергиясы.

Резюме

*Ж.К. Елемесова, Р. Шен*

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО  
НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ:  
ВЛИЯНИЕ НА ГОРЕНИЕ СОСТАВА НИТРАТА АММОНИЯ И МАГНИЯ

Для лучшего понимания характеристики горения смесей аммиачной селитры и углерода, были проведены испытания на горение и анализы на дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Аммиачная селитра широко используется в ракетном топливе, во взрывчатых веществах и газогенераторах в качестве окислителя. Однако несколько основных недостатков сократили область применения. В целях устранения указанных недостатков аммиачной селитры в составе композиционных материалов, в энергетических материалах используют активированный уголь с оксидами металлами в качестве металлоорганических каркасов (МОФ). Кроме того, было изучено влияние оксида меди на горение композиций и его тепловые характеристики. Композиции сжигались в камере сгорания при давлении 1 МПа, 2 МПа, 3 МПа и 3,5 МПа и определены скорости горения. С добавлением оксида металла скорость горения увеличилась в 2–3 раза. Тепловые характеристики композиций анализировали с использованием ДСК при различных скоростях нагрева и была рассчитана энергия активации системы.

**Ключевые слова:** энергетические материалы, аммиачная селитра, активированный уголь, оксид меди, скорость горения, энергия активации.



*С. С. САТАЕВА, А. У. ИМАНГАЛИЕВА*

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,  
Уральск, Республика Казахстан

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОГО ЦЕМЕНТА**

**Аннотация.** Проанализирован мировой опыт, а также возможность и целесообразность использования строительных материалов на основе серного вяжущего. Приведены характеристики технической серы и мазута Атырауского нефтеперерабатывающего завода. Установлено, что серный цемент, полученный на основе технической серы, обладает высокими эксплуатационными свойствами и позволит решить проблему не только в нефтяной промышленности, но также в строительной индустрии.

**Ключевые слова:** отходы, техническая сера, мазут, серный цемент, прочность при сжатии, прочность при изгибе, морозостойкость, водонепроницаемость, коррозионная стойкость.

**Введение.** Одна из важных задач строительной науки – развитие и обеспечение отрасли новыми строительными материалами, которые изготавливаются с использованием сырья местного производства и отходов, побочных продуктов этого производства. Среди таких продуктов нефтехимической промышленности, представляющих не только научный, но и практический интерес, сера – один из самых распространенных неметаллов в природе.

В настоящее время в мире возникла тенденция превышения производства серы над ее реализацией, что связано с усовершенствованием и расширением способов разработки нефтяных и газовых месторождений, глубиной очистки продуктов нефтепереработки.

В Казахстане, в частности в западных регионах, в ближайшее время прогнозируется аналогичная ситуация, связанная с увеличением количества серы. Более углубленная переработка нефти, а также планируемое производство кокса приведет к приросту объемов производимого сероводорода.

Обычное складирование серы на поверхности земли увеличивает возможность экологического разрушения окружающей территории. При открытом хранении серы выделяются серосодержащие газы и серная пыль, которые интенсивно загрязняют окружающую среду, нанося значительный вред флоре и фауне региона.

Учитывая вышеизложенное, становится более перспективным использование серы не только в устоявшихся сегментах потребления, но и в развивающейся технологии стройиндустрии, а точнее в разработке композиционных материалов (серный цемент, серный бетон, сероасфальтобетон и др.). Это означает, что наряду с традиционной технологией производства

цемента и изделий из него предлагаются новые решения – более гибкие, специализированные технологии, связанные с отличительными свойствами серы и сероцемента. Это направление, по мнению авторов [1], считается наиболее перспективным.

Многочисленные исследования свидетельствуют, что строительные материалы с добавлением серы обладают высокими эксплуатационными характеристиками, повышенной стойкостью к экстремальным нагрузкам и факторам окружающей среды, низкой водопроницаемостью. При этом такие материалы экологически безопасны и в ряде случаев более экономичны [2].

Сера в строительстве в виде серных мастик и растворов применяется с XIX века – для зашивки швов каменных кладок, заделки металлических стоек и металлических связей каменных конструкций.

Вяжущие свойства серы известны с начала XVII в., однако серобетон, как непосредственно строительный композитный материал, активно начали исследовать с целью изучения возможности применения в стройиндустрии в Северной Америке только в XX в. Именно тогда были определены его преимущества над традиционным бетоном на основе портландцемента [3].

В России первое применение серы для производства серного цемента осуществили в 70-х гг. прошлого столетия. Сегодня серный цемент и серобетон активно используются в Японии и Южной Корее.

С развитием строительной индустрии возникла потребность в новых строительных материалах, долговечных и стойких к агрессивным средам, а вместе с этим начался поиск новых способов применения и утилизации серы.

Уникальность свойства серы, способность к быстрому набору прочности при остывании расплава определяет возможность создания энергосберегающих технологий серных строительных материалов, производство которых в настоящее время интенсивно развивается (рисунок 1).

Наиболее перспективное направление применения серы – производство инновационных строительных материалов для возведения промышленных объектов, а также прокладка дорог. В первую очередь это серный цемент, серобетон и изделия из него, а также сероасфальтобетон [4].

Строительные материалы с добавлением серы обладают высокими прочностными характеристиками, повышенной износ-, коррозионно- и химической стойкостью, низкой водопроницаемостью, большой устойчивостью к резким перепадам температур, кроме того, экономичны и экологически безопасны.

Анализ показал, что получение серного цемента является малоизученной темой в Казахстане. Рассматривая научно-исследовательские работы ученых в данном направлении, мы увидели, что применение остатков серы в качестве вяжущего в цементном производстве повышает его физико-механические свойства, прочность, растяжение, водостойкость и водопроницаемость.

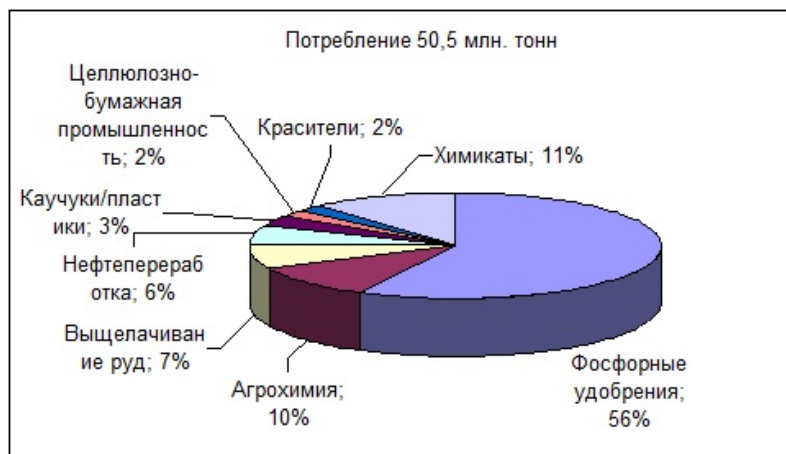


Рисунок 1 – Структура потребления серы на мировом рынке

Следовательно, получение серного цемента с высокими эксплуатационными свойствами на основе отходов производства позволит решить проблему в нефтяной промышленности, а также будет прорывом в строительной отрасли.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения серного цемента выбрана техническая сера, которая является его основным компонентом. В качестве модифицирующей добавки серы выбран мазут (тяжелый нефтяной остаток) Атырауского нефтеперерабатывающего завода. Это один из наиболее распространенных способов управления технологией изготовления серных композитов и для регулирования их свойств. Применение нефтяного остатка в качестве модификатора обусловлено его химическим взаимодействием с серой, которое выражается в присоединении его к концам полимерной серы, насыщении ее связей, обрыве процесса полимеризации и стабилизации ее в этом состоянии. Модификаторы повышают огнестойкость и биостойкость серных материалов. В таблице 1 приведена характеристика технической серы АНПЗ.

Таблица 1 – Характеристика технической серы

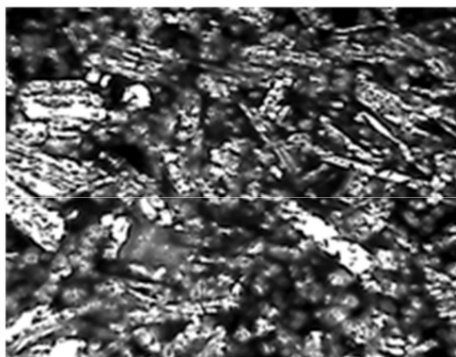
Чистота, %	99,99
Цвет	ярко-желтый
Форма	полусферические таблетки
Размер, мм	2-6
Содержание сероводорода, ppm wt. Макс	10
Кислотность, ppm wt. Макс	40
Органические/углеродистые материалы, ppm wt. Макс	1000

Основной компонент серного цемента – техническая сера, изучена на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (фирмы JOEL, Япония) с системой пробоподготовки STRUERS Дания (рисунок 2).

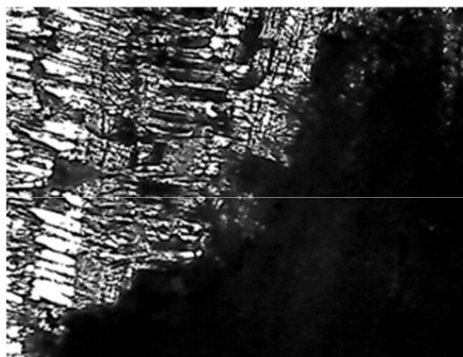


Рисунок 2 – Растровый электронный микроскоп JSM-6490LV

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) [7] – прибор, в основу работы которого положен телевизионный принцип развертки тонкого пучка электронов по поверхности исследуемого образца. Затем получают рельефную картину изображения поверхности образца на экран. Микроскопическая структура технической и модифицированной серы представлены на рисунке 3.



*элементная сера*



*модифицированная сера*

Рисунок 3 – Микрофотографии образцов элементной и модифицированной серы

Нами исследованы физико-химические свойства мазута Атырауского НПЗ по ГОСТ 10585-2013 (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты исследований физико-химических свойств мазута Атырауского НПЗ

№	Показатель	Мазут АНПЗ	ГОСТ 10585-2013
1	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	980	980
2	Вязкость (условная), мм <sup>2</sup> /с	2,1	2,1
3	Температура вспышки, °С	158	158
4	Температура застывания, °С	34	34
5	Теплота сгорания, °С	42 099	42 099
6	Кислотность, мг	5	5

**Методика получения серного цемента.** В металлическую емкость на 200 мл загружают не более чем на 2/3 объема измельченную техническую серу (куски не более 100 мм) и равномерно нагревают при температуре 140-150 °С, не допуская местного перегрева и воспламенения серы. При температуре 120 °С сера начинает плавиться. После ее полного расплавления постепенно при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки вводят мазут (модификатор, предварительно нагретый). Сера с мазутом варят до полной готовности (до полного удаления летучих веществ). Полученный серный цемент разливают в формы и оставляют для охлаждения [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение свойств серного цемента изучали при различных концентрациях компонентов (таблица 3).

Таблица 3 – Компонентный состав серного цемента

Материалы	№ образца	
	1	2
Техническая сера	90	98
Мазут	10	2

Качество полученного серного цемента оценивали по количеству полимерной серы, которая и определяла свойства серного цемента. Для этого исходную навеску цемента экстрагируют гексаном и находят количество полимерной серы по разнице содержания общей серы.

Определены основные физико-механические свойства серного цемента: предел прочности при сжатии и изгибе, морозостойкость, водопроницаемость, коррозионная стойкость в кислой и щелочной средах. Результаты анализов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические свойства серного цемента

Показатель	Ед. измерения	Метод испытания	Значение показателя в возрасте 28 сут.	
			Бетон на основе портландцемента ПЦ 500	Серобетон на основе модифицированной серы
Предел прочности на растяжение при сжатии	МПа	ГОСТ 10180	59,8	64,5
Предел прочности на растяжение при изгибе	МПа	ГОСТ 10180	7,3	11,8
Морозостойкость	цикл	ГОСТ 10060-2012	F <sub>2</sub> 200	F <sub>2</sub> 1000
Водопроницаемость	м/ч		W 12	W 20
Коррозионная стойкость, К, в среде кислой щелочной	г/(м <sup>2</sup> ·ч)		– –	0,90 0,42

Как показано в таблице 4, свойства серного цемента, полученного на основе модифицированной серы отличаются более высокими показателями в сравнении с бетоном на основе портландцемента. Результаты испытания образцов цемента на основе модифицированной серы характеризуются высокими параметрами по морозостойкости, водонепроницаемости, химической стойкости в кислых средах. Полученный серный цемент можно рассматривать как строительный материал специального назначения, предназначенный для эксплуатации в условиях переменных температур и агрессивных средах.

**Заключение.** Накопление различных видов отходов жизнедеятельности человека в условиях достаточно сложной современной экологической ситуации ставит перед наукой задачи по изысканию новых областей их утилизации. Использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов позволяет не только предотвращать загрязнение окружающей среды, но и экономить основное сырье.

В работе определены основные физико-химические свойства технической серы и мазута. Дана методика изготовления серного цемента. Установлено, что серный цемент, полученный на основе технической серы, обладает высокими эксплуатационными свойствами и позволит решить проблему не только в нефтяной промышленности, но и в строительной индустрии.

Таким образом, по результатам исследований можно сделать вывод о возможности применения отходов технической серы для производства серного цемента с использованием мазута в качестве модификатора.

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Кисленко Н.Н., Мотин Н.В., Медведев М.А. Анализ производства и использования серы на предприятиях ОАО «Газпром» // Научно-технический прогресс в технологии переработки природного газа и конденсата. – М., 2003. – С. 115-120.

[2] Волгушев А.Н., Шестеркина Н.Ф., Елфимов В.А. Применение серы и серосодержащих отходов в технологии производства строительных конструкций и изделий // Строительные материалы. – 1990. – № 10. – С. 21-23.

[3] Волгушев А.Н. Применение серы в строительстве // Аналитический портал химической промышленности. – 2017. – № 6. – С. 43-48.

[4] Возможности применения серы при производстве новых строительных материалов и изделий: Науч.-техн. докл. / Л.М. Вользон [и др.]. – М., 1999. 74 с.

[5] <https://chem21.info/info/1743661>.

## REFERENCES

[1] Kislenco N.N., Motin N.V., Medvedev M.A. Analysis of production and use of sulfur at the enterprises of JSC "Gazprom" // Scientific and technical progress in the technology of processing of natural gas and condensate. M., 2003. P. 115-120.

[2] Volgushev A.N., Shesterkina N.F., Elfimov V.A. application of sulfur and sulfur-containing waste in production technology of building structures and products // Building materials. 1990. N 10. P. 21-23.

[3] Volgushev A. N. application of sulfur in construction // Analytical portal of chemical industry. 2017. N 6. P. 43-48.

[4] The Possibility of using sulfur in the production of new building materials and products: Scientific-tekhn. dokl. / Wolfson L.M. [and others]. M., 1999. P. 74.

[5] <https://chem21.info/info/1743661>.

## Резюме

*С. С. Сатаева, А. У. Имангалиева*

## МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН КҮКІРТТІ ЦЕМЕНТ АЛУДА ҚОЛДАНУ

Күкіртті тұтастырғыш негізінде алынған құрылыс материалдарының әлемдік тәжірибесі сарапталып, оларды пайдалану мүмкіндіктері мен мақсаты талданды. Атырау мұнай өңдеу зауытынан алынған техникалық күкірт пен мазутқа сипаттама берілді. Техникалық күкірт негізінде алынған күкіртті цемент тек мұнай өндірісінің ғана емес, құрылыс индустриясының да мәселесін шешетіні және жоғарғы эксплуатациялық қасиеттерге ие екендігі анықталды.

**Түйін сөздер:** қалдықтар, техникалық күкірт, мазут, күкіртті цемент, сыққан кездегі беріктігі, иілу кезіндегі беріктігі, аязға төзімділігі, су өткізгіштігі, коррозиялық төзімділігі.

## Summary

*S. S. Satayeva, A. U. Imangaliyeva*

## THE USE OF OIL WASTE TO PRODUCE SULFUR CEMENT

The world experience is analyzed, as well as the possibility and feasibility of using building materials based on sulfur binder. The characteristics of technical sulfur and fuel oil of Atyrau refinery are given. It is established that sulfur cement obtained on the basis of technical sulfur has high performance properties and will solve the problem not only in the oil industry, but also in the construction industry.

**Key words:** waste, technical sulfur, fuel oil, sulfur cement, compressive strength, bending strength, frost resistance, water permeability, corrosion resistance.

*M. M. MATAEV<sup>1</sup>, S. M. SAXENA<sup>2</sup>, N. B. ABISHEVA<sup>1</sup>,  
Zh. Y. TURSINOVA<sup>1</sup>, M. R. ABDRAIMOVA<sup>1</sup>, G. S. ONALBEK<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Kazakh state women's teacher training university, Almaty, Republic of Kazakhstan.

<sup>2</sup>University of Cambridge, Madinley Road, Cambridge, CB3 0HE, UK

## SYNTHESIS AND X-RAY STUDY OF CHROMITE – GADOLINI FERRITE COMPOSITION $Gd_{(1-x)}MeCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (Me = Ca, Mg, $x \approx 0,7$ )

**Abstracts.** In the present work the X-ray study of the synthesized sol-gel by the method of new chromite-ferrites phases with the  $Gd_{(1-x)}MeCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  (Me = Ca, Mg,  $x \approx 0,7$ ) composition was presented. Chromium oxide, iron oxide, gadolinium oxide, metal carbonates, citric acid and glycerin were used as initial materials. It is shown that the use of citric acid and glycerin as a precipitator has a positive effect on monophasic samples. Rainfall was subjected to homogenizing roasting in the temperature range 600-900°C. The reaching the level of sintering of samples was controlled by the X-ray diffraction profiles. The phase composition, crystal characteristics, type of the symmetry, unit cell parameters, radiographic and pycnometric densities were investigated by the method of X-ray phase analysis. The correctness of the X-ray diffraction results of the mixed ferrite complex was confirmed by a good agreement between the experimental and calculated values of the inverse values of the squares to the interplanar distances ( $10^4/d^2$ ). Satisfactory consistency of the X-ray values and pycnometric densities proves the correctness of the experimental results.

The article presents results of synthesis and XRF studies of new complex oxide chromite–gadolinium ferrites doped with alkaline earth metals (Ca, Mg). Results revealed the formation of samples with multifaceted structure. Developed oxide of the chromite – ferrite gadolinium has orthorhombic structure.

**Keywords:** chromium doped ferrite; sol-gel processes; crystal structures; nanostructures; doping; X-ray diffraction.

**Introduction.** Due to the antiferromagnetic or ferromagnetic properties, the study of the magnetic properties of oxides (ferrites) of rare earth elements has great interest. The importance of chemical homogeneity in the phase states of complex oxides plays big role in their application, especially in terms of magnetic and electrical properties. In recent years, there has been an unprecedented surge of interest in magnetoelectric materials and multiferroics.

The first one is characterized by a linear magnetoelectric effect (magnetization encouraged by an electric field and magnetic polarization induced by a magnetic field). Moreover, second one has spontaneous electrical polarization and magnetization that can be controlled in a "cross" way: cause the magnetization to be switched by an electric field and vice versa by an electric polarization magnetic field. Therefore, magnetoelectric materials provide new opportunities for the conversion of electricity into magnetism and vice versa [1].



## EXPERIMENTAL

In this work, we used the sol-gel method using glycerol as a precipitating agent [2].

Samples of chromite – ferrite gadolinium doped with alkaline earth metals (Ca, Mg) were synthesized by sol-gel method, where two different surfactants

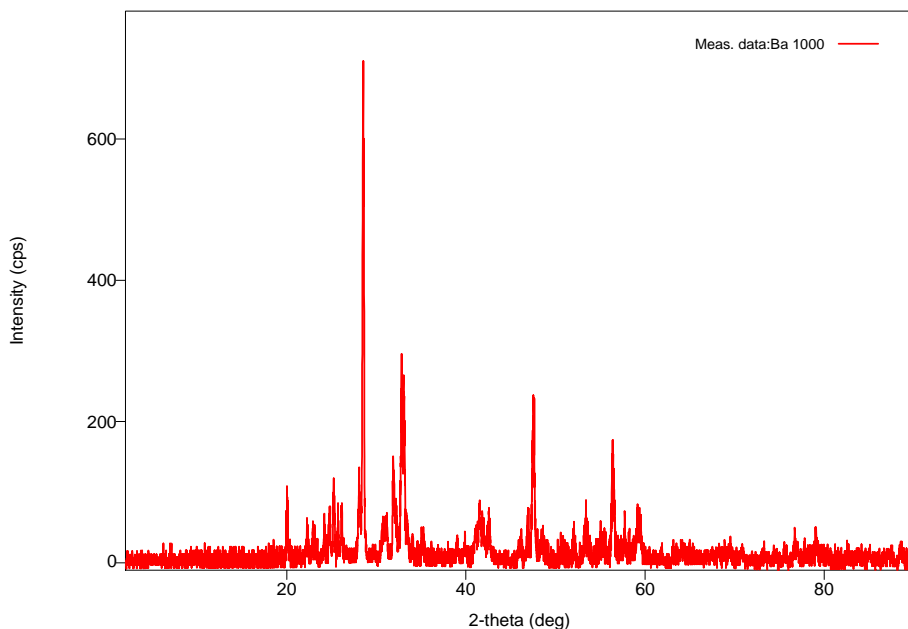


Figure 2.a) – XRD pattern of chromite sample – gadolinium ferrite with the composition of  $Gd_{(1-x)}MeCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  (Me = Ca, Mg,  $x \approx 0,7$ )

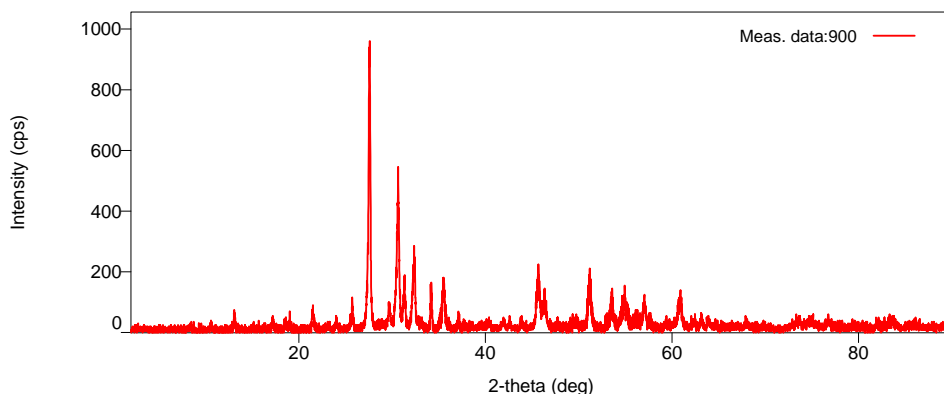


Figure 2.b) – XRD pattern of chromite sample – gadolinium ferrite with the composition of  $Gd_{(1-x)}MeCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  (Me = Ca, Mg,  $x \approx 0,7$ )

were used [3]. The use of this method made it possible to get single-phase crystal particles of chromite – gadolinium ferrite. A solid mixture of  $Gd_{(1-x)}MeCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  (Me = Ca, Mg,  $x \approx 0,7$ ) was first time synthesized. The parameters of the single cell and X-ray and incometence density were investigated. To obtain chromite - gadolinium ferrite with the formula of  $Gd_{(1-x)}MeCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  (Me = Ca, Mg,  $x \approx 0,7$ ),  $Gd_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  were stoichiometrically calculated and carried out by the sol-gel method. The stoichiometric amount of oxides was mixed and ground in an agate mortar to obtain a homogeneous mixture. To the consequential mixture was added 2 ml of distilled water, 2 ml of glycerin and 3 g of citric acid. To produce the mass of gel, the mixture was put in an electric furnace. After that, they were subjected to repeated annealing in the furnace at a temperature range of 600-900°C with an increase in temperature every 100°C per hour [4]. Annealing was carried out in five stages. At the first stage mixture was hold at 600 °C for 6 hours, at the second stage at 700 °C for 3 hours, at the third stage at 800 °C for 7 hours, the fourth stage at 900 °C for 6 hours, a total duration equals to 22 hours [5]. After each stage of synthesis intermediate rubbing was carried out. Upon completion of the synthesis, the furnace was switched off, and the cooling of the resulting compound occurred in the mode of cooling of the muffle furnace. The composition of the final products was controlled by XRF. Radiographic studies were carried out on the miniflex 600 diffractometer (Rigaku, Japan) [6].

## RESULTS AND DISCUSSION

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	$10^4/d^2$ theor.
1	2	3	4	5	6	7
$Gd_{(1-x)}CaCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3(x \approx 0,7)$						
1	23.40	3.799	15.0	1.89	(0,0,2)	1.93
2	26.17	3.402	12.0	2.216	(1,1,1)	2.19
3	32.53	2.750	20.0	3.38	(0,2,0)	3.35
4	33.34	2.685	100.0	3.58	(1,1,2)	3.6
5	33.89	2.643	25.0	3.73	(2,0,0)	3.70
6	34.66	2.586	12.0	3.96	(0,2,1)	3.98
7	39.60	2.274	6.0	5.93	(2,1,1)	5.95
8	40.49	2.226	6.0	6.41	(0,2,2)	6.43
9	41.62	2.168	10.0	7.09	(2,0,2)	7.07

<i>Continuation of table 1</i>						
1	2	3	4	5	6	7
10	42.95	2.104	8.0	8.00	(1,1,3)	8.02
11	44.10	2.052	2.0	8.91	(1,2,2)	8.93
12	44.90	2.017	1.0	9.62	(2,1,2)	9.60
13	47.65	1.907	25.0	12.58	(2,2,0)	12.60
14	48.05	1.892	18.0	13.10	(0,0,4)	13.8
15	48.93	1.860	10.0	14.32	(0,2,3)	14.34
16	49.21	1.850	15.0	14.74	(2,2,1)	14.76
17	52.78	1.733	2.0	21.47	(2,1,3)	21.45
18	54.16	1.692	25.0	24.95	(1,3,1)	24.93
19	56.07	1.639	3.0	30.83	(3,1,1)	30.85
20	58.48	1.577	10.0	40.58	(1,3,2)	40.60
21	59.18	1.560	12.0	44.02	(0,2,4)	44.04
22	60.15	1.537	30.0	49.34	(2,0,4)	49.30
23	60.85	1.521	6.0	53.58	(2,2,3)	53.55
24	65.19	1.430	10.0	90.38	(1,3,3)	90.36
25	69.35	1.354	5.0	151.9	(0,4,1)	151.7
26	69.94	1.344	12.0	163.8	(2,2,4)	163.10
27	71.15	1.324	5.0	191.3	(4,0,0)	191.0
$Gd_{(1-x)}MgCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3(x \approx 0,7)$						
1	19.49	4.550	6.0	1.56	(2,0,0)	1.58
2	20.07	4.420	16.0	1.60	(0,1,1)	1.63
3	22.33	3.978	40.0	1.78	(1,1,1)	1.76
4	22.97	3.869	6.0	1.85	(2,0,1)	1.82
5	24.23	3.670	25.0	1.98	(0,0,2)	1.96
6	25.30	3.518	90.0	2.10	(2,1,0)	2.13
7	26.15	3.405	50.0	2.21	(1,0,2)	2.20
8	28.11	3.172	100.0	2.49	(2,1,1)	2.47
9	30.80	2.901	55.0	2.98	(1,1,2)	2.99
10	31.88	2.805	10.0	3.22	(3,0,1)	3.24
11	32.29	2.770	45.0	3.32	(0,2,0)	3.30
12	35.32	2.539	12.0	4.17	(2,1,2)	4.19
13	35.85	2.503	2.0	4.34	(3,1,1)	4.37

End of table 1						
1	2	3	4	5	6	7
14	35.97	2.495	6.0	4.39	(1,2,1)	4.36
15	37.98	2.367	10.0	5.17	(2,2,0)	5.15
16	38.07	2.362	8.0	5.21	(1,0,3)	5.24
17	38.49	2.337	6.0	5.39	(3,0,2)	5.40
18	39.99	2.253	16.0	6.13	(2,2,1)	6.14
19	40.74	2.213	6.0	6.55	(0,2,2)	6.53
20	41.50	2.174	60.0	7.01	(1,1,3)	7.04
21	41.91	2.154	40.0	7.27	(3,1,2)	7.25
22	42.01	2.149	50.0	7.34	(1,2,2)	7.36
23	42.93	2.105	10.0	7.99	(4,1,0)	7.96
24	46.01	1.971	8.0	10.7	(3,2,1)	10.5
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

According to the X-ray study obtained chromite – ferrite gadolinium has orthorhombic structure with a spatial group (table 2).

Table 2 – Type of symmetry and parameters of elementary cells of chromite – ferrite gadolinium composition  $Gd_{(1-x)}MeCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  (Me = Ca, Mg,  $x \approx 0,7$ )

№	Compound	Phase sym- metry	a, Å	b, Å	c, Å	$V_{\text{э.я.}}$ Å <sup>3</sup>	Z	$\rho_{\text{X-ray}}$	$\rho_{\text{пик.}}$
1	$Gd_{(1-x)}CaCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ ( $x \approx 0,7$ )	Ortho- rombic	5.314	5.513	7.592	222.4	4	7.61	7.70
2	$Gd_{(1-x)}MgCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ ( $x \approx 0,7$ )	Ortho- rombic	9.90	8.46	4.861	398.8	4	3.45	3.65

Data indexing of radiographs of synthesized chromite – ferrite of gadolinium show that they have orthorhombic structure with the following unit cell parameters:

1.  $Gd_{(1-x)}CaCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  ( $x \approx 0,7$ ) -  $a=5.314$ ,  $b=5.513$ ,  $c=7.592$ , Å,  $V_{\text{эл.яч.}}=222.4\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=7.61\text{г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=7.70\text{г/см}^3$ .

2.  $Gd_{(1-x)}MgCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  ( $x \approx 0,7$ ) -  $a=9.90$ ,  $b=8.46$ ,  $c=4.86$ , Å,  $V_{\text{эл.яч.}}=398.8\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=3.45\text{г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=3.65\text{г/см}^3$ .

Chromite – ferrite gadolinium doped with alkaline earth metals (Ca, Mg) were synthesized by sol-gel method, where two different surfactants were used

[3]. The use of this method made it possible to get single-phase crystal particles of chromite – gadolinium ferrite. A solid mixture of  $Gd_{(1-x)}MeCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  ( $Me = Ca, Mg, x \approx 0,7$ ) was first time synthesized. The parameters of the single cell and X-ray and incometence density were investigated. To obtain chromite - gadolinium ferrite with the formula of  $Gd_{(1-x)}MeCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  ( $Me = Ca, Mg, x \approx 0,7$ ),  $Gd_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  were stoichiometrically calculated and carried out by the sol-gel method.

The correctness of the indexing results is confirmed by a satisfactory coincidence of the experimental and calculated values of the inverse squares of the interplanar distances ( $10^4/d^2$ ), as well as the degree of coincidence of the values of the X-ray and pycnometric densities of the studied compounds.

**Conclusion.** The type of symmetry and the parameters of elementary cells were determined by X-ray method. It is revealed that chromite – ferrite gadolinium obtained by sol-gel method crystallize in orthorhombic structure and correspond to the formulas  $Gd_{(1-x)}CaCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ ,  $Gd_{(1-x)}MgCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  (where  $x = 0,5-0,7$ ).

Chromite – ferrite of gadolinium show that they have orthorhombic structure with the following unit cell parameters:

1.  $Gd_{(1-x)}CaCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  ( $x \approx 0,7$ ) -  $a=5.314$ ,  $b=5.513$ ,  $c=7.592$ , Å,  $V_{эл.яч.} = 222.4 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{перт.} = 7.61 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{пикн.} = 7.70 \text{ g/cm}^3$ .

2.  $Gd_{(1-x)}MgCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$  ( $x \approx 0,7$ ) -  $a=9.90$ ,  $b=8.46$ ,  $c=4.86$ , Å,  $V_{эл.яч.} = 398.8 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{перт.} = 3.45 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{пикн.} = 3.65 \text{ g/cm}^3$ .

The correctness of the indexing results is confirmed by a satisfactory coincidence of the experimental and calculated values of the inverse squares of the interplanar distances ( $10^4/d^2$ ), as well as the degree of coincidence of the values of the X-ray and pycnometric densities of the studied compounds.

**Acknowledgement.** This article was prepared by 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] Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. Phase transitions and the giant magnetoelectric effect in multiferroics // UFN. 2004. Vol. 174, N 4. P. 465-470.
- [2] Devi P.S. (1993). Citrate gel processing of the perovskite lanthanide chromites // Journal of Materials Chemistry. 3(4). 373. doi:10.1039/jm9930300373.
- [3] Mataev M.M., Sukhodayev P.O., Tursinova Zh.I., Sarsenbaeva Z.B., Seitbek A.Zh. Synthesis, X-ray study and determination of the particle size of manganites // International scientific-practical conference “Development of education and science by modern directions in the field of chemistry, biology, ecology and geography”. 2017. P. 68-70.
- [4] Mataev M.M., Abdraimova M.R., Saxena S.M., Nuketaeva D.Zh., Zheksembieva B.T. Synthesis and X-Ray Analysis of Complex Ferrites // Key Engineering Materials. ISSN: 1662-9795. Vol. 744. P. 393-398. doi:10.4028/www.scientific.net/ KEM.744.393/© 2017 Trans Tech Publications, Switzerland.

[5] 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. Vol. 34, N 3. P. 1312-1316.

[6] 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. 11(4), 411-4.

### Резюме

*М. М. Матаев, С. М. Саксена, Н. Б. Абишева,  
Ж. И. Турсинова, М. Р. Абдраимова, Г. С. Онолбек*

#### $\text{Gd}_{(1-x)}\text{CaCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , $\text{Gd}_{(1-x)}\text{MgCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ , ( $x=0,5-0,7$ ) ҚҰРАМДЫ ХРОМИТ – ФЕРРИТ ГАДОЛИНИЙДІҢ СИНТЕЗІ МЕН РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТАЛДАУЫ

Жұмыста  $\text{Gd}_{(1-x)}\text{MeCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, x \approx 0,7$ ) құрамды жаңа хромитті-манганиттер фазасы золь-гель әдісімен синтезделген, рентгендік зерттеу жұмысы жүргізілген. Бастапқы материалдар ретінде хром оксиді, темір оксиді, гадолиний оксиді, металл карбонаттары, лимон қышқылы және глицерин қолданылды. Лимон қышқылы мен глицеринді тұнба ретінде қолдану монофазалық үлгілерге оң әсер етеді. Алынған тұнба 600-1100°C температура диапазонында гомогенизациялық күйдіруге ұшырап, үлгілердің бірігу деңгейіне жетуі рентген диффрактограммалары негізінде бақыланды. Рентгенофазалық талдау әдісімен кристалдардың фазалық құрамы мен сипаттамалары зерттелді, симметрия түрі, дара ұяшықтардың параметрлері, рентгенографиялық және пикнометриялық тығыздығы анықталды. Күрделі аралас ферриттің рентгендік дифракциясы нәтижелерінің дұрыстығы ( $10^4/d^2$ ) қабықаралық қашықтық квадраттарының кері мәндерінің эксперименталдық және есептік мәндерінің жақсы сәйкес келуімен расталады. Рентгендік және пикнометриялық тығыздықтар мәндерінің қанағаттанарлық келісілуі тәжірибелік нәтижелердің дұрыстығын дәлелдейді.

**Түйін сөздер:** хроммен допирленген феррит, золь-гельді процестер; кристалды құрылымдар; наноқұрылымдар; допирлеу; рентгендік дифракция.

### Резюме

*М. М. Матаев, С. М. Саксена, Н. Б. Абишева,  
Ж. И. Турсинова, М. Р. Абдраимова, Г. С. Онолбек*

#### СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМИТА –ФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ СОСТАВА $\text{Gd}_{(1-x)}\text{MeCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, x \approx 0,7$ )

В настоящей работе представлено рентгенологическое исследование синтезированного золь-геля методом новых хромит-ферритовых фаз состава:  $\text{Gd}_{(1-x)}\text{MeCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, x \approx 0,7$ ). В качестве исходных материалов

использовались оксид хрома, оксид железа, оксид гадолиния, карбонаты металлов, лимонная кислота и глицерин. Показано, что применение лимонной кислоты и глицерина в качестве осадителя оказывает положительное влияние на монофазные образцы. Осадки подвергали гомогенизирующему обжигу в интервале температур 600-1100°С, достижение уровня спекания образцов контролировали на основе рентгеновских дифракционных профилей. Методом рентгенофазового анализа исследован фазовый состав и характеристики кристаллов, определен тип симметрии, параметры единичных ячеек, рентгенографические и пикнометрические плотности. Правильность результатов рентгеновской дифракции сложного смешанного феррита подтверждается хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений обратных значений квадратов межплоскостных расстояний ( $10^4/d^2$ ). Удовлетворительная согласованность значений рентгеновской и пикнометрической плотностей доказывает правильность экспериментальных результатов.

**Ключевые слова:** феррит допированном хромом, золь-гель процессы; кристаллические структуры; наноструктуры; легирование; дифракция рентгеновских лучей.

С. УСМАНОВ<sup>1</sup>, Г. Т. ОМАРОВА<sup>1</sup>, Ш. БАЙБАЦАЕВА<sup>1</sup>, Э. Н. РАМАЗАНОВА<sup>1</sup>,  
Б. ТОЛКЫН<sup>1</sup>, Р. У. МАХМУДОВ<sup>2</sup>, Х. С. УСМАНОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Институт химических наук имени А. Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан,

<sup>2</sup>ТОО «НПО «Ана Жер», Алматы, Республика Казахстан

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОВАРНЫЕ СВОЙСТВА ОБОГАЩЕННЫХ УДОБРЕНИЙ

**Аннотация.** Минеральные удобрения играют важную роль в повышении урожайности сельскохозяйственных культур. Для организации правильного хранения, транспортировки, смешивания и внесения минеральных удобрений необходимо изучить физико-химические и товарные свойства. В связи с этим нами изложены результаты исследования гигроскопичности, влагоемкости, слеживаемости, диаметра сводообразующего отверстия, просеваемости и угла естественного откоса обогащенных аммофоса и аммиачной селитры микробиоудобрением МЭРС марки «Б».

**Ключевые слова:** обогащенные удобрения, микробиоудобрение МЭРС марки «Б», гигроскопичность, влагоемкость, слеживаемость, товарные свойства.

**Введение.** Минеральные удобрения играют важную роль в повышении урожайности сельскохозяйственных культур. При появлении нового удобрения на рынке сельхозтоваропроизводителей интересует не только содержание элементов питания (макро- и микроэлементов), а также агрегатное состояние, возможность совместимости их другими туками. Однако, эти информации еще только самое начало «пути» удобрения к урожаю. На практике часто необходимо иметь дело с транспортировкой и хранением удобрений на протяжении достаточно длительного времени, пока они попадут на поле. Но и их попадание на поле также очень во многом определяется не только характеристиками используемой для этого техники, но и свойствами самих удобрений. Для организации правильного хранения, транспортировки, смешивания и внесения минеральных удобрений необходимо знать их физико-химические и товарные свойства. Эти свойства удобрений, наряду с содержанием в них действующих веществ, определяют их качество и агрохимическую эффективность [1, 2].

Важными физическими показателями удобрений являются гигроскопичность, влагоемкость и слеживаемость, а товарными свойствами - диаметр сводообразующего отверстия, просеваемость и угол естественного откоса. Изучение данных свойств туков актуальны, так как они позволяют правильно организовать транспортировку, хранение и внесение их в почву.

Цель данной работы- изучение физико-химических и товарных свойств аммофоса и аммиачной селитры, обогащенных микробиоудобрением МЭРС марки «Б».



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Методы исследования.* Гигроскопичность, влагоемкость, слеживаемость определяли по методике [3], а диаметр сводообразующего отверстия, просеваемость, угол естественного откоса - по [4].

Определение гигроскопичности и сорбционной влагоемкости туков основано на их влагопоглощении в эксикаторах при относительной влажности 40, 60 и 80%, что соответствует Южным, Центральным и Северным регионам Республики Казахстан. Относительная влажность атмосферы создавалась путем смешивания дистиллированной воды с концентрированной серной кислотой. В бюксы с притертой крышкой вносят навески исследуемых препаратов и после взвешивания на аналитических весах помещают в эксикаторы, где происходит поглощение влаги. Через каждые сутки производят взвешивание бюксов с навесками до наступления равновесия - на 12–14 сут.

Слеживаемость - склонность удобрения переходить в связное и уплотненное состояние, образовывать комки или сплошные слитые массы. При этом удобрение теряет свою сыпучесть. Методика определения слеживаемости заключается в помещении продукта в разъемный металлический цилиндр высотой 50 мм и диаметром 20 мм, и выдерживании его под нагрузкой 2 кг в течение 12 ч при температуре 80 °С с последующим визуальным определением комкуемости образцов.

Диаметр сводообразующего отверстия определяют путем свободного пропускания порошкообразного продукта через отверстие диаметром 10–50 мм, который значительно влияет на выбор площади поперечного сечения выгрузного люка контейнера. Выгрузное отверстие с наибольшей площадью, при котором наблюдается сводообразование, называют сводообразующим отверстием. Определяют просеваемость путем помещения 0,5 кг продукта в конус под наклоном в 60° к горизонту и затем определяют время выгрузки через отверстие 20 мм. Определение производят в баллах по Мерингу.

Просеваемость – это способность удобрений проходить узкие щели воронки, не образуя сводов, и не зависая, что оказывает основное влияние на процесс прохождения удобрений по поверхностям высевальных аппаратов. Угол естественного откоса определяют путем высыпания вещества на гладкую поверхность и замером образующегося угла с помощью угломерных инструментов. Это самый большой угол спуска по отношению к линии горизонта, при котором твердые удобрения могут храниться в кучах без растекания и скатывания. Его значение необходимо учитывать при закладке удобрения на хранение насыпью, при проектировке бункеров и складских помещений, подборе транспортных средств.

Объектами исследований являются аммофос, аммиачная селитра, обогащенные аммофос и аммиачная селитра. Обогащение проводили путем

нанесения на их поверхность раствора микробиоудобрения МЭРС марки «Б», содержащего 0,1 масс.% ПАВ (лаурилсульфонат натрия).

Характеристики полученных продуктов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики аммофоса и аммиачной селитры, обогащенных микробиоудобрением МЭРС марки «Б»

Наименование показателей	Норма показателей, %	
	аммофос, обогащенный	аммиачная селитра, обогащенная
Массовая доля общего азота в пересчете на сухое вещество, не менее	10	33,7
Массовая доля усвояемых фосфатов, не менее	44	–
Массовая доля МЭРС марки «Б» от веса удобрений	0,1-0,5	0,1-0,5
Массовая доля воды, не более	0,7	0,1

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Критерием оценки гигроскопичности зернистых и порошкообразных химических продуктов является влагопоглощение и равновесная влажность.

На рисунке 1 приведены кривые влагопоглощения аммофоса во времени (сутки) при относительной влажности атмосферы 40, 60 и 80 %.

Из полученных данных следует, что в случае относительной влажности атмосферы 40%, что соответствует летнему периоду южных регионов, равновесная влажность (W) аммофоса составляет 0,92 мас.%, т.е. при данной относительной влажности атмосферы не происходит влагопоглощения. При относительной влажности атмосферы 60% (весенне-летний период) равновесная влажность наступает при влагосодержании 1,7 мас.%, а при 80% (осенне-зимний период) – 3,7 мас. %.

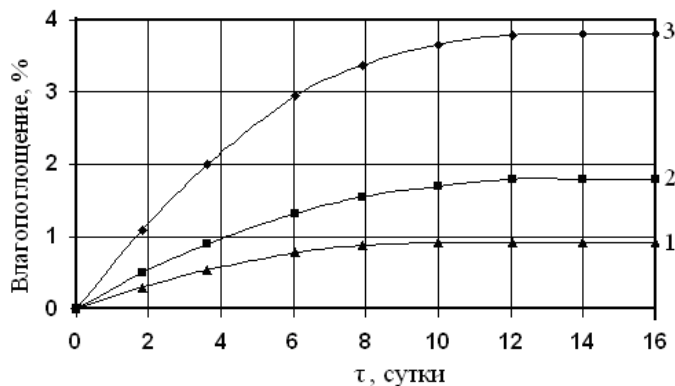


Рисунок 1 – Динамика влагопоглощения аммофосом во времени, при относительной влажности атмосферы: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80%

Исследования по определению влагоемкости аммофоса показали, что образование свободной влаги наступает при его влагосодержании 7,8 мас.%.  
 Изучение слеживаемости аммофоса при его максимальном влагосодержании 3,7 мас.%, соответствующем осенне-зимнему периоду хранения, показало, что образцы при температуре 80 °С не подверглись слипанию и комкованию.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что аммофос можно хранить под навесом навалом и перевозить бестарно, даже в осенне-зимний период Казахстана.

На рисунке 2 представлена динамика влагопоглощения аммиачной селитрой. Установлено, что равновесная влажность при относительной влажности 40% наступает при влагосодержании 0,2 мас.%, при 60% – 0,6 мас.% и при 80% – 1,1 мас.%.  
 1

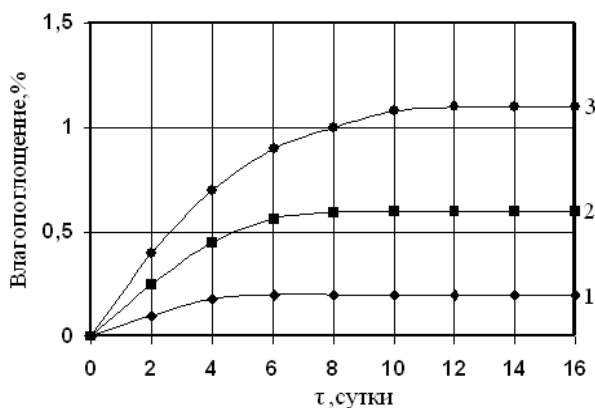


Рисунок 2 – Динамика влагопоглощения аммиачной селитрой во времени, при относительной влажности атмосферы: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80%

Исследования влагоемкости и слеживаемости аммиачной селитры показали ее малую влагоемкость – 1,9 мас.% и слеживаемость при влажности 1,1 мас.%.  
 1

Результаты исследований подтверждают возможность хранения и перевозку аммиачной селитры в бумажных или полиэтиленовых мешках.

Определено, что равновесная влажность микробиудобрения МЭРС марки «Б» (рисунок 3) при относительной влажности 40% наступает при влагосодержании 0,15 мас.%, при 60% – 0,5 мас.% и при 80% – 0,9 мас.%. Исследования влагоемкости и слеживаемости микробиудобрения показали его высокую влагоемкость – 10,2 мас.% и отсутствие слеживания. Биопрепарат до влагосодержания 8,5 мас.% не слеживается.

Большое практическое значение имеют данные по динамике влагопоглощения, равновесной влажности, влагоемкости и слеживаемости обогащенных микробиудобрением МЭРС марки «Б» аммиачной селитры и аммофоса.

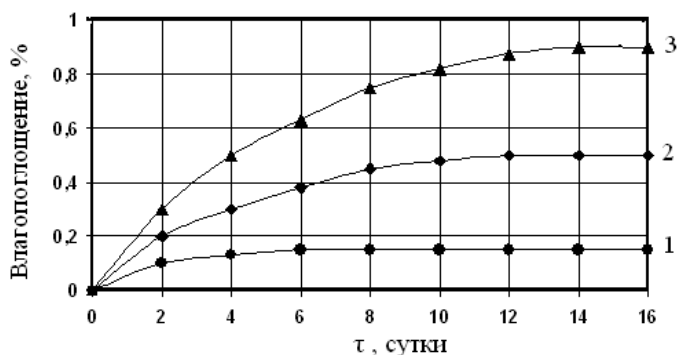


Рисунок 3 – Динамика влагопоглощения микробиудобрения МЭРС марки «Б» во времени, при относительной влажности атмосферы: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80%

На рисунке 4 представлены данные по поглощению влаги аммофосом, обогащенным микробиудобрением МЭРС марки «Б» в количестве: 0,1; 0,5; 1 мас.% в сравнении с необогащенным аммофосом при относительной влажности атмосферы 40 %.

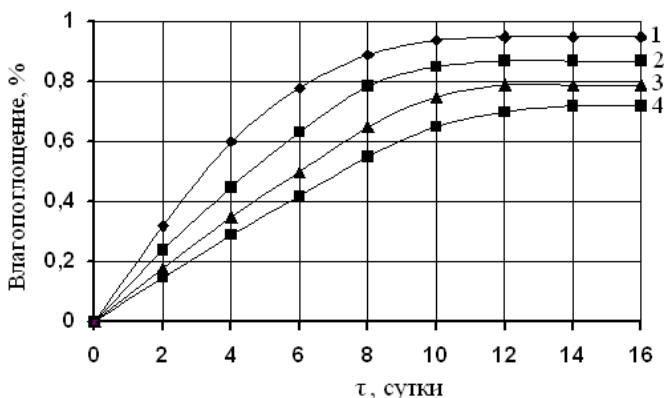


Рисунок 4 – Динамика влагопоглощения аммофоса и аммофоса, обогащенного микробиудобрением МЭРС марки «Б», во времени при относительной влажности атмосферы 40%: 1 – аммофос; 2 – аммофос, обогащенный МЭРС марки «Б», 0,1 мас.%; 3 – аммофос, обогащенный МЭРС марки «Б», 0,5 мас.%; 4 – аммофос, обогащенный МЭРС марки «Б», 1 мас.%

Если в случае аммофоса равновесная влажность наступает при влагосодержании 0,92 мас.% (кривая 1), то микробиудобрение МЭРС марки «Б» в количестве 0,1 масс.% способствует снижению влагосодержания на 0,2 масс.% (кривая 2), при котором наступает равновесная влажность. Увеличение содержания биопрепарата до 0,5 и 1 масс.% приводит к дальнейшему снижению точки равновесной влажности, которая имеет значение 0,88 мас.% (кривая 3) и 0,85 мас.% (кривая 4).

Аналогичная закономерность прослеживается и при относительной влажности атмосферы 60 (рисунок 5а) и 80% (рисунок 5б). Так, если в случае аммофоса, при относительной влажности атмосферы 60%, равновесная влажность наступает при влагосодержании 1,7 мас.% (рисунок 5а, кривая 1), то микробиоудобрение в количестве: 0,1; 0,5; 1 мас.%, способствует снижению точки равновесной влажности до: 1,6 мас.% (рисунок 5а, кривая 2); 1,55 мас.% (рисунок 5а, кривая 3); 1,3 мас.% (рисунок 5а, кривая 4), соответственно. При относительной влажности атмосферы 80% равновесная влажность аммофоса наступает при его влагосодержании 3,7 мас.% (рисунок 5б, кривая 1), а аммофоса, обогащенного микробиоудобрением в количестве 0,1, 0,5 и 1 мас.%, при влагосодержании 3,5 (рисунок 5б, кривая 2), 3,4 (рисунок 5б, кривая 3) и 3,3 мас.% (рисунок 5б, кривая 4), соответственно.

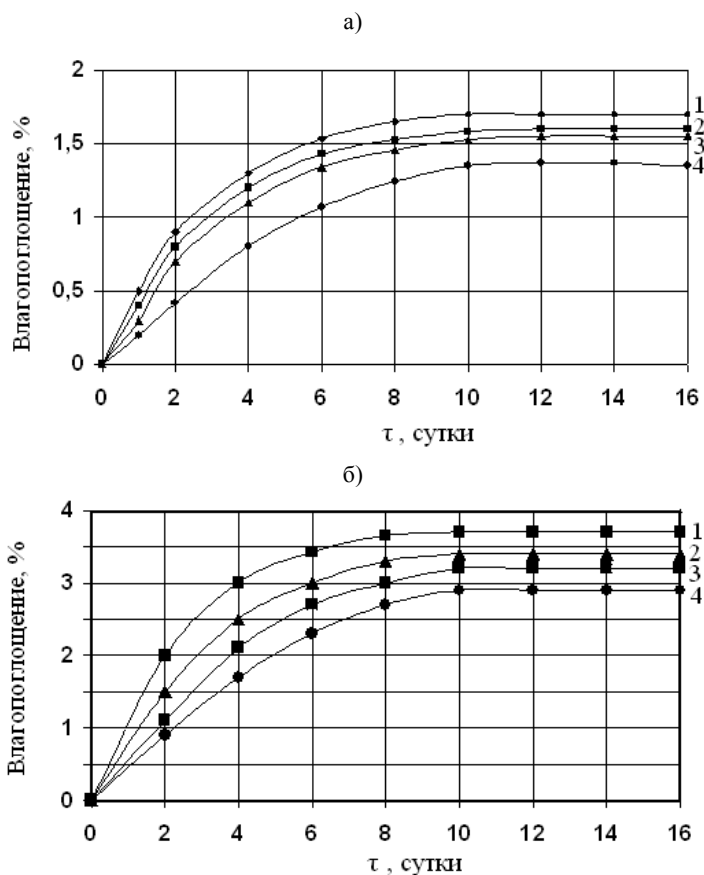


Рисунок 5 – Динамика влагопоглощения аммофоса и аммофоса, обогащенного микробиоудобрением, во времени при относительной влажности атмосферы: а) 60, б) 80%:

1 – аммофос; 2 – аммофос обогащенный, 1,7 мас. %;  
3 – аммофос обогащенный, 1,55 мас. %; 4 – аммофос обогащенный, 1,3 мас. %

Влагоемкость аммофоса, обогащенного микробиудобрением МЭРС марки «Б» в количестве 0,1; 0,5 и 1 масс.%, имеет значение 8; 8,1 и 8,3 мас.%, соответственно. Повышение значения влагоемкости обогащенного аммофоса на 0,2–0,5 мас.% в сравнении с необогащенным (7,8 мас.%) объясняется высокой влагоемкостью микробиудобрения (10,2 мас.%). Удобрения не слеживаются до влагосодержания 7,5 мас.%.

На рисунке 6а представлены данные по поглощению влаги аммиачной селитрой, обогащенной микробиудобрением, в количестве: 0,1; 0,5; 1 мас.% в сравнении с необогащенной при относительной влажности атмосферы 40%. Если в случае аммиачной селитры равновесная влажность наступает при влагосодержании 0,2 мас.% (рисунок 6а, кривая 1), то микробиудобрение в количестве 0,1 мас.% способствует снижению точки равновесной влажности до влагосодержания 0,18 мас.% (рисунок 6а, кривая 2). Увеличение содержания биопрепарата на 0,5 и 1 мас.% приводит к дальнейшему снижению точки равновесной влажности, которая имеет значение 0,16 мас. % (рисунок 6а, кривая 3) и 0,17 мас.% (кривая 4).

Аналогичная закономерность прослеживается и при относительной влажности атмосферы 60 (рисунок 6б) и 80% (рисунок 6в). Так, если в случае аммиачной селитры, при относительной влажности атмосферы 60% равновесная влажность наступает при влагосодержании 0,6 масс.% (рисунок 6б кривая 1), то микробиудобрение в количестве 0,1, 0,5 и 1 масс.% способствует снижению точки равновесной влажности до 0,58 мас.% (рисунок 6б, кривая 2), 0,57 мас.% (рисунок 6б, кривая 3), 0,55 мас.% (рисунок 6б, кривая 4), соответственно.

При относительной влажности атмосферы 80 % равновесная влажность аммиачной селитры наступает при ее влагосодержании 1,1 мас.% (рисунок 6в, кривая 1), а аммиачной селитры, обогащенной микробиудобрением МЭРС марки «Б» в количестве 0,1, 0,5 и 1 масс.%, при влагосодержании 1 (рисунок 6в, кривая 2), 0,8 (рисунок 6в, кривая 3) и 0,75 масс.% (рисунок 6в, кривая 4), соответственно.

Сводные данные гигроскопических характеристик аммиачной селитры и аммофоса, обогащенных микробиудобрением МЭРС марки «Б», в сравнении с не обогащенными туками представлены в таблице 2. Из полученных данных следует, что малая гигроскопичность, высокая влагоемкость и несклонность к слеживанию микробиудобрения способствует получению обогащенных удобрений с хорошими физико-химическими свойствами.

Экспериментальные данные по определению диаметра сводообразующего отверстия, просеиваемости и угла естественного откоса аммофоса и аммиачной селитры, обогащенных микробиудобрением МЭРС марки «Б», в сравнении с аммофосом и аммиачной селитрой без биопрепарата представлены в таблице 3.

При исследовании входным параметром явилось влагосодержание, определяющее равновесную влажность удобрений при относительной влажности атмосферы 40 %, 60 % и 80 %.

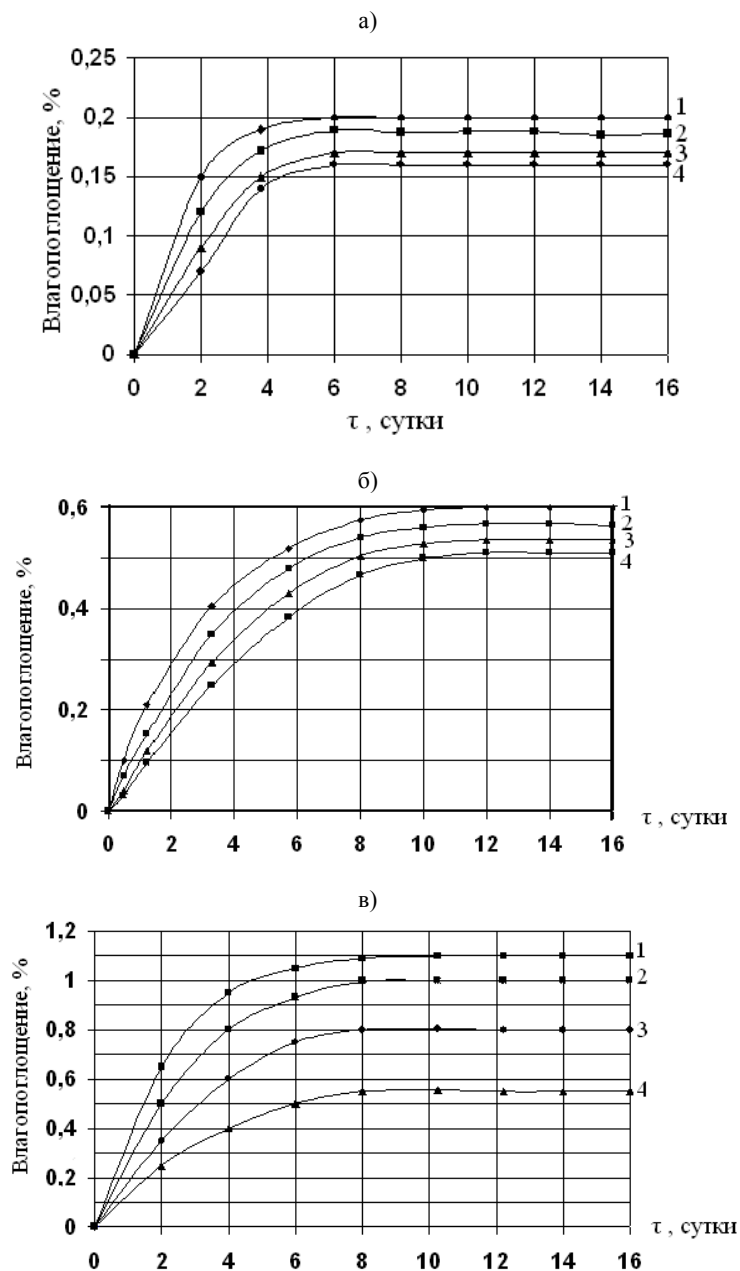


Рисунок 6 – Динамика влагопоглощения аммиачной селитры и аммиачной селитрой, обогащенной микробиодобрением МЭРС марки «Б», во времени при относительной влажности атмосферы - а) 40, б) 60, в) 80%:  
 1 – аммиачная селитра; 2 – аммиачная селитра, обогащенная МЭРС марки «Б», 0,1 масс. %;  
 3 – аммиачная селитра, обогащенная МЭРС марки «Б», 0,5 масс. %;  
 4 – аммиачная селитра, обогащенная МЭРС марки «Б», 1 масс. %

Таблица 2 – Гигроскопические свойства аммофоса и аммиачной селитры, аммофоса и аммиачной селитры обогащенных микробиудобрением

Удобрения	Гигроскопические свойства						
	относительная влажность атм., %	равновесная влажность W, %	относительная влажность атм., %	равновесная влажность W, %	относительная влажность атм., %	равновесная влажность W, %	влажность W <sub>к</sub> , %
Аммофос	40	0,92	60	1,7	80	3,7	7,8
Аммиачная селитра	40	0,2	60	0,6	80	1,1	1,9
МЭРС марки «Б»	40	0,15	60	0,5	80	0,9	10,2
Аммофос, обогащенный микробиудобрением МЭРС марки «Б»							
Обогащенный аммофос 0,1 мас. %	40	0,90	60	1,6	80	3,5	8
Обогащенный аммофос, 0,5 мас. %	40	0,88	60	1,55	80	3,4	8,1
Обогащенный аммофос, 1 мас. %	40	0,85	60	1,3	80	3,3	8,3
Аммиачная селитра, обогащенная микробиудобрением МЭРС марки «Б»							
АС, обогащенная, 0,1 мас. %	40	0,18	60	0,58	80	1	2
АС, обогащенная, 0,5 мас. %	40	0,17	60	0,57	80	0,8	2,2
АС, обогащенная, 1 мас. %	40	0,16	60	0,55	80	0,75	2,4

Аммофос при равновесной влажности 0,92-3,7 мас.% имеет диаметр сводообразующего отверстия 10-25мм, просеиваемость по Мерингу – 8 и более 8 баллов и угол естественного откоса 30-36°, что обеспечивает равномерное и своевременное заделывание его в почву посредством механического агрегата.

Параметры диаметра сводообразующего отверстия и просеиваемости по Мерингу определяют возможность равномерного внесения минеральных удобрений в почву посредством механизации. Из полученных данных следует, что аммиачная селитра при равновесной влажности 0,2-0,6 масс.% имеет значение диаметра сводообразующего отверстия 10-20 мм, просеиваемости по Мерингу – 8 и более 8 баллов и угла естественного откоса 28-32°, что обеспечивает равномерное и своевременное заделывание ее в почву посредством механического агрегата. При равновесной влажности 1,1 масс.% аммиачная селитра теряет подвижность, при этом диаметр сводообразующего отверстия имеет значение 50 мм, просеиваемость по Мерингу – менее 8 баллов и соответственно угол естественного откоса 40°.



Таблица 3 – Диаметр сводообразующего отверстия, просеиваемость, угол естественного откоса аммофоса, аммиачной селитры и обогащенных микробиудобрением МЭРС марки «Б» аммофоса и аммиачной селитры

Удобрения	Размер частиц, мм	Относ. влажность атмосфер., %	Влажность удобрения, %	Диаметр сводообразующего отверстия, мм	Просеиваемость по Мерингу, баллы	Угол естественного откоса, градус
Аммофос	1–4	40	0,92	10	более 8	30
		60	1,7	20	8	33
		80	3,7	25	8	36
Аммиачная селитра	1–2,5	40	0,2	10	более 8	28
		60	0,6	20	8	32
		80	1,1	50	менее 8	40
Аммофос, обогащенный микробиудобрением МЭРС марки «Б»						
Аммофос, МЭРС марки «Б» – 0,1 масс. %	1–4	40	0,90	10	более 8	32
		60	1,6	10	более 8	34
		80	3,5	15	8	35
Аммофос, МЭРС марки «Б» – 0,5 масс.%	1–4	40	0,88	10	более 8	30
		60	1,55	10	более 8	32
		80	3,4	15	8	34
Аммофос, МЭРС марки «Б», 1 масс.%	1–4	40	0,85	10	более 8	29
		60	1,3	10	более 8	31
		80	3,3	15	8	33
Аммиачная селитра, обогащенная микробиудобрением МЭРС марки «Б»						
АС, МЭРС марки «Б» – 0,1 масс. %	1–2,5	40	0,18	10	более 8	26
		60	0,58	15	более 8	28
		80	1	25	8	33
АС, МЭРС марки «Б» – 0,5 масс.%	1–2,5	40	0,17	10	более 8	26
		60	0,57	10	более 8	27
		80	0,8	20	8	32
АС, МЭРС марки «Б» – 1 масс.%	1–2,5	40	0,16	10	более 8	26
		60	0,55	10	более 8	27
		80	0,75	20	8	32

Аммофос, обогащенный микробиудобрением МЭРС марки «Б» в количестве 0,1-1 масс.% при относительной влажности атмосферы 40, 60 и 80%, обладает хорошими товарными свойствами, характеризующимися диаметром сводообразующего отверстия, просеиваемостью и углом естественного откоса.

Аммиачная селитра, обогащенная МЭРС марки «Б», при равновесной влажности 0,18 – 1 масс.% имеет диаметр сводообразующего отверстия 10–25 мм, просеиваемость по Мерингу – 8 и более 8 баллов и угол естественного откоса 26–33°, что обеспечивает равномерное и своевременное заделывание ее в почву посредством механического агрегата. Содержание МЭРС марки «Б», 0,1 и 1 масс.% также повышает товарные свойства аммиачной селитры, и соответственно, обеспечивает равномерное и своевременное заделывание ее в почву посредством механического агрегата.

#### **Выводы.**

1. На основании полученного комплекса физико-химических и товарных свойств, обогащенных микробиодобрием аммофоса и аммиачной селитры, показано, что обогащенные туки обладают высокой влагоёмкостью, малой гигроскопичностью, не слёживаются, обладают хорошими товарными свойствами, характеризующимися диаметром сводообразующего отверстия, просеиваемостью и углом естественного откоса.

2. Полученные результаты являются основой определения условий сушки, хранения, перевозки механизированного возделывания в почву обогащенных с микробиодобрием МЭРС марки «Б» удобрений, а также выбора аппаратуры для обогащения.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

[1] К физиологической кислотности // Вестник алтайского государственного аграрного университета. – 2013. – № 8(106). – <https://cyberleninka.ru/article/v/k-fiziologicheskoy-kislotnosti-azotnyh-udobreniy>.

[2] Свойства удобрений, определяющие их качество. – <http://infoindustria.com.ua/svoystva-udobreniy-opredelyayushhie-ih-kachestvo/> 22.08.2015.

[3] Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. – М.: Изд. АН СССР, 1947. – 239 с.

[4] Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Козыбакова Э.Б., Байбашаева Ш., Ашимханова З.С. Исследование технологии получения новых форм фосфорсодержащих биоудобрений // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57(9). – С. 73-77.

#### **REFERENCES**

[1] K fiziologicheskoy kislotnosti // Vestnik altajskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2013. N 8(106). <https://cyberleninka.ru/article/v/k-fiziologicheskoy-kislotnosti-azotnyh-udobreniy>.

[2] Svoystva udobrenij, opredeljajushhie ih kachestvo. <http://infoindustria.com.ua/svoystva-udobreniy-opredelyayushhie-ih-kachestvo/> 22.08.2015.

[3] Pestov N.E. Fiziko-himicheskie svojstva zernistyh i poroshkoobraznyh himicheskikh produktov. M.: Izd. AN SSSR, 1947. 239 p.

[4] Usmanov S., Tojpasova U.M., Omarova G.T., Kozybakova Je.B., Bajbashhaeva Sh., Ashimhanova Z.S. Issledovanie tehnologii poluchenija novyh form fosforsoderzhashlih bioudobrenij // Izvestija VUZov. Himija i himicheskaja tehnologija. 2014. Vol. 57(9). P. 73-77.

**Резюме**

*С. Ұсманов, Г. Т. Омарова, Ш. Байбацаева, Э. Н. Рамазанова,  
Б. Толқын, Р. У. Махмұдов, Х.С. Ұсманов*

**БАЙЫТЫЛҒАН ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ  
ЖӘНЕ ТАУАРЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

Минералды тыңайтқыштар ауыл шаруашылығы дақылдарының өнімділігін арттыруда маңызды рөл атқарады. Минералды тыңайтқыштарды дұрыс сақтауды, тасымалдауды, араластыруды және енгізуді ұйымдастыру үшін физикалық-химиялық және тауарлық қасиеттерін зерттеу қажет. Осыған байланысты осы мақалада "Б" маркалы МЭРС микробиотыңайтқышымен байытылған аммофос пен аммиакты селитраның гигроскопиялық, ылғал сыйымдылығы, нығыздалуы, жиынтық құраушы тесіктің диаметрі, еленуі және табиғи еңісінің бұрышының зерттеу нәтижелері баяндалған.

**Түйін сөздер:** байытылған тыңайтқыштар, "Б" маркалы МЭРС микробиотыңайтқышы, гигроскопиялықлығы, ылғал сыйымдылығы, нығыздалуы, тауарлық қасиеттері.

**Summary**

*S. Usmanov, G. T. Omarova, Sh. Baibachshayeva, E. N. Ramazanova,  
B. Tolqyn, R. U. Makhmudov, H. S. Usmanov,*

**PHYSICAL-CHEMICAL AND PRODUCT PROPERTIES  
OF THE ENRICHED FERTILIZERS**

Mineral fertilizers play an important role in increasing crop yields. To organize the proper storage, transportation, mixing and application of mineral fertilizers, it is necessary to study the physical, chemical and commercial properties. In this regard, this article presents the results of studies of hygroscopicity, moisture capacity, caking, diameter of the arch-forming hole, sifting and angle of repose of enriched ammophos and ammonium nitrate by microbial fertilizer MERS brand "B".

**Key words:** enriched fertilizers, microbial fertilizer MERS brand "B", hygroscopicity, moisture capacity, caking, commercial properties.

*Ж. Е. ДЖАКУПОВА, Ж. К. ЖАТКАНБАЕВА, С. М. БЕРДЕНОВ*

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан,  
Республика Казахстан,  
АО «КМК-Мунай», Актобе, Республика Казахстан

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕВЫТЕСНЕНИЯ**

**Аннотация.** На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований идентифицированы показатели плотности, глубины залегания, серо-содержания казахстанских нефтей. Проведен анализ известных способов эффективной выработки трудноизвлекаемых запасов нефти на месторождениях уникальных по площади, мощности продуктивной толщи, плотности запасов и характеру насыщающих флюидов. Исследованы физико-химические характеристики нефти, пластовой воды и водонефтяной системы нефтей месторождений Кумсай и Кокжиде. Установлено, что нефти исследуемых месторождений являются высоковязкими парафинистыми. Они содержат в своем составе значительное количество поверхностно-активных веществ, а также смолы, асфальтены и ароматические углеводородные соединения, которые влияют на формирование состава межфазного слоя нефти и закономерности распределения в поровом пространстве.

Высокая вязкость, как фактор текучести, влияет на подвижность нефти и возможность прокачки во флюидах, поэтому нефтеотдача пластов на таких месторождениях затрудняется и усложняется добыча. Проведен анализ нефтей на содержание воды методом Дина-Старка и минералогический анализ пластовых вод. Установлено, что высокое содержание воды с растворенными хлористыми солями в качестве дисперсной фазы также усиливает сопротивление перемещения и фазового распределения жидкостей.

**Ключевые слова:** нефть, высоковязкая нефть, месторождение, пластовая вода, нефтевытеснение, полимер.

**Введение.** Доля месторождений со сложной неоднородной структурой и трудноизвлекаемыми запасами на различных стадиях освоения непрерывно растет. Необходимость новых и улучшение существующих методов увеличения нефтеотдачи требует установления условий и методов воздействия для образования устойчивых нефтяных структур. В связи с увеличением доли трудноизвлекаемых запасов нефти в мире в последние годы особенно остро стоит вопрос о применении различных методов увеличения нефтеотдачи. На сегодняшний день существует множество современных методов, успешно применяемых на всех месторождениях [1-8], несмотря на различные коллекторные показатели месторождений, физико-химические свойства нефтей, поверхностно-дисперсные характеристики пластов. Казахские нефти характеризуются как высоковязкие и парафинистые, с повышенным содержанием серы [9], поэтому преимущество какого-либо

метода увеличения нефтеотдачи не является основанием для общего применения в качестве эффективного метода воздействия. Возникает необходимость разработки специальной технологии увеличения нефтеотдачи для каждого месторождения, качественного изучения, как самих поверхностных сил пласта, так и качественного анализа водно-нефтяной системы в присутствии сопутствующих компонентов, способных влиять на их свойства [10-13].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плотность нефтяной эмульсии месторождений Кумсай и Кокжиде была определена ареометрически при температуре 20, 50<sup>0</sup>С согласно ГОСТ 3900-95. Определение механических примесей осуществлялось согласно ГОСТ 6370-83. Кинематическая вязкость нефтей определена при 20<sup>0</sup>С.

Определение содержания асфальтенов проводилось методом выделения асфальтенов n-гептаном и петролейным эфиром из нефти с последующим фильтрованием. Растворенную в фильтрате смолу определяли, адсорбированием на силикагеле и десорбированием спирто-толуольной смесью. Количественное содержание хлористых соединений определено экстрагированием солей из нефтяной эмульсии и титрованием водного экстракта по методу Мора. Для определения содержания воды в нефти использовали метод Дина-Старка. Анализ проб пластовой воды проводился фотометрическим методом на приборе Nach DR3900.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Специфика многокомпонентной нефтяной системы требует установления взаимосвязи химического состава нефти с физико-химическими свойствами и надмолекулярной структурой. Следовательно, подбор соответствующей методики повышения нефтеотдачи предполагает решения целого комплекса задач, среди которых исследование компонентного состава и физико-химических свойств нефтяной эмульсии играет ключевую роль [14-17].

Для исследования технологических параметров нефтеотдачи изучены нефти месторождений Кумсай и Кокжиде. Эти месторождения находятся в Актюбинской области. Согласно описаниям коллекторных свойств, продуктивные горизонты Кумсайского и Кокжидинского месторождений нефти открыты в результате оценки нефтеносности положительных структур надсолевого комплекса. По составу пород разрезы этих месторождений аналогичны, но отличаются геологическим возрастом. Месторождения различаются вертикальным диапазоном нефтегазоносности, свойствами коллекторов и являются надсолевыми. В изученной части геологического строения межкупольного поднятия месторождения Кокжиде продуктивные горизонты представлены разнотернистыми песчаниками. Газонасыщенность пластовой нефти является низкой [18].

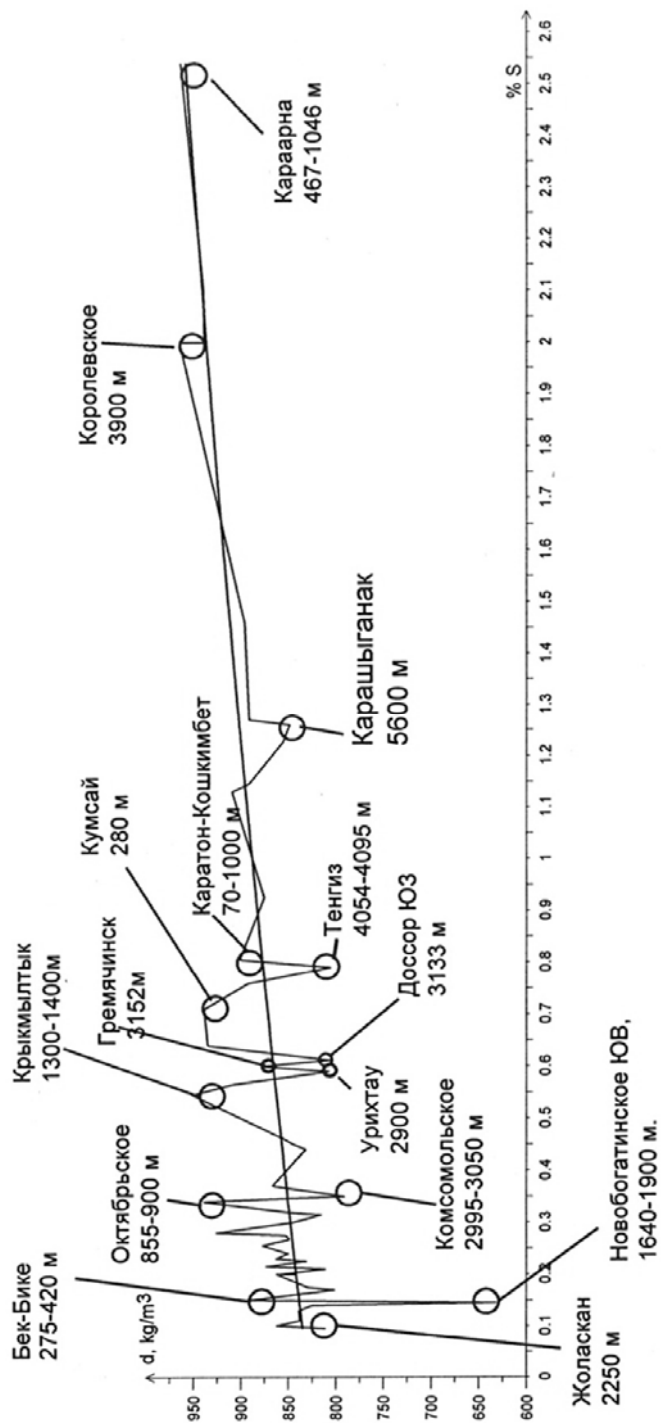


График зависимости плотности нефтей от количественного содержания серы с указанием месторождений и глубины залегания нефти

Проработаны показатели по общему содержанию серы, плотности нефти по глубине залегания 53 месторождений, которые находятся в эксплуатации [19, 20]. Показатели по компонентному составу казахстанских нефтей представлены в основном легкими гетероатомными соединениями. Для установления определенной классификации, систематизации серо-содержания и зависимости физико-химических свойств проведен анализ данных для средних и тяжелых казахстанских нефтей (таблица 1). Для определения закономерной зависимости физико-химических свойств по этим месторождениям установлены их изменение с ростом серосодержания (рисунок 1).

Таблица 1 – Компонентный состав нефти месторождений Кокжиде и Кумсай

Содержание компонентов	Название месторождения	
	Кокжиде	Кумсай
Механических примесей, %	1, 57	1,43
Хлористых солей, г/мл	0,02	0,016
Воды, %	0,15	0, 21
Парафинов, масс. %	0, 87	0, 83
Смол, масс %	5, 11	4, 90
Асфальтенов, масс %	0, 11	0, 09
Непредельных углеводородов, бромное число	0,462	3,54
Ароматических углеводородов, %	5,9	3,2

Высокое значение плотности нефтяных эмульсий вызвало необходимость определения механических примесей, содержание которых превышает значение, допускаемое ГОСТ 6370-83. Наличие такого количества механических примесей в большей степени обуславливает высокие значения плотности и вязкостных показателей. Вязкость является характеристикой текучести, т.е. подвижности нефти или нефтепродукта, возможности прокачки во флюидах и является основной характеристикой высоковязких и парафиновых нефтей, поэтому определена кинематическая вязкость нефтей (таблица 2).

Согласно значениям кинематической вязкости, нефти данных месторождений обладают вязкой текучестью, негативно влияющей на капиллярное течение и на подвижность нефти в пластовых условиях (таблица 2).

По содержанию асфальтенов и хлористых соединений установлено, что исследуемая нефтяная эмульсия содержит практически следовое количество хлористых соединений (таблица 1). Массовая концентрация хлористых солей намного меньше концентрации, указанной в требовании ГОСТ 51858-2002 для нефтей первой группы.

Физико-химические характеристики нефтей исследуемых нефтей представлены в таблице 2.

Таблица 2 Физико-химические характеристики нефтей месторождений Кокжиде и Кумсай

Определяемые характеристики	Название месторождения	
	Кокжиде	Кумсай
Плотность, г/см <sup>3</sup> , 20 <sup>0</sup> С	0,9255 г/см <sup>3</sup>	0,8835 г/см <sup>3</sup>
Плотность, г/см <sup>3</sup> , 50 <sup>0</sup> С	0,919 г/см <sup>3</sup>	0,882 г/см <sup>3</sup>
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с, 20 С	93,7 мм <sup>2</sup> /с	88,23 мм <sup>2</sup> /с

Известно, что свойства исследуемых компонентов нефти находятся в зависимости от количества обоих компонентов в системе «вода в нефти». Высокое содержание воды в качестве дисперсной фазы характеризует высокую устойчивость водно-нефтяной эмульсии, а также объясняет высокие значения плотности и эффективной вязкости анализируемой нефтяной системы.

По данным таблицы, в системе наблюдается относительно высокое содержание воды, с растворенными хлористыми солями, что также может усиливать сопротивление перемещения и фазового распределения жидкостей. Нефть и вода в пластах как несмешивающиеся жидкости по-разному взаимодействуют с породой, с активными рабочими агентами и между собой в зависимости от компонентного состава нефти, минерального состава воды. Для установления физико-химических характеристик фазового распределения определена плотность нефтей и проведен анализ проб пластовой воды исследуемых месторождений. При pH = 7,88 и 7,03, плотности пластовой воды составляют 1,002 и 1,004 мг/м<sup>3</sup>, содержание общего хлора составило 0,03 и 0,06 мг/л, общая жесткость 7, 43 и 6,96 мг/л при общей минерализации 6,2 и 7,1 г/л соответственно для нефтей месторождений Кумсай и Кокжиде. В пластовых водах наряду с хлоридами обнаружены в значительных количествах (до 3,1–3,16 мг/г) бикарбонаты кальция и магния, которых часто называют солями временной жесткости. Анализ данных по составу пластовой воды показал, что, несмотря на территориальную близость месторождений Кокжиде и Кумсай, содержание солей и механических примесей может сильно различаться. Поэтому необходимо проводить исследования по каждому месторождению отдельно.

Учитывая, что пластовая вода с нефтью образует устойчивую эмульсию и на поверхности раздела фаз может возникать относительно прочная гидрофобная пленка. Повышенное содержание смолисто-асфальтеновых веществ в составе рассматриваемых нефтей [18] приводит к устойчивости эмульсий и предотвращает коалесценцию. Таким образом, возникает необходимость введения гидрофильных агентов и исследования объективной возможности применения нефтевытесняющего полимера для повышения охвата проницаемой части продуктивного пласта. Способы увеличения нефтеотдачи на основе полимеров способствуют уменьшению отношения подвижности воды и нефти [19-22]. В зависимости от товарных свойств



полимера при приемлемых концентрациях вязкость воды может быть увеличена в несколько десятков раз. При закачке в пласт растворов гидрофильных полимеров увеличивается коэффициент охвата залежи воздействием за счет выравнивания вязкости нефти и вытесняющей жидкости. Одновременно происходит некоторое уменьшение средней приемистости нагнетательных скважин из-за повышения вязкости закачиваемой воды. Кроме того, на приемистость скважины оказывает влияние снижение фазовой проницаемости для воды из-за взаимодействия и адсорбции молекул полимера на поверхности породы. Поэтому будут использованы полимеры и полимерные системы для разработки способа нефтеотдачи индивидуально под каждый тип меторождений.

Таким образом, исследования позволили установить, что основные отклонения от классических показателей в дисперсных системах нефти, как снижение полидисперсности в молекулярном состоянии, дисперсная устойчивость повышается в зависимости от разницы плотностей на границе раздела фаз. Закономерности образования коагуляционных структур при изменении вязкостных свойств могут быть использованы для разработки способа нефтеотдачи с использованием полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Рузин Л.М. Методы повышения нефтеотдачи пластов. – Ухта: УГТУ, 2014. – 127 с.
- [2] Байков Н.М. Зарубежный опыт внедрения методов увеличения нефтеотдачи // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 7. – С.120-122.
- [3] Kumar R., Jha R., Rojas D., Lolley C. Integrated Primary and Thermal Development of a Large Extraheavy-Oil Field // SPE reservoir evaluation & engineering. – 2017. – 20(4). – P. 924-936. – DOI:10.2118/180732-PA.
- [4] Khaledialidusti R., Kleppe J., Enayatpour S. Evaluation of surfactant flooding using interwell tracer analysis // Journal of petroleum exploration and production technology. – 2017. – 7(3). – P. 853-872. DOI:10.1007/s13202-016-0288-9.
- [5] Memon M.K., Elraies K.A., Al-Mossawy M.I. Impact of new foam surfactant blend with water alternating gas injection on residual oil recovery // Journal of petroleum exploration and production technology. – 2017. – 7(3). – P. 843-851. – DOI:10.1007/s13202-016-0303-1.
- [6] Manrique E., Ahmadi M., Samani S. Historical and recent observations in polymer floods: an update review // Journal of oil, gas and alternative energy sources. – 2017. – Vol. 6, N 5. – P. 17-48.
- [7] Башкирцева Н.Ю. Роль увеличения нефтеотдачи в воспроизводстве сырьевой базы // Вестн. Казанск. техн. ун-та. Экономика и эконом. науки. – 2014. – № 19. – С. 309-311.
- [8] Манжай В.Н., Поликарпов А.В., Рождественский Е.А. Применение нефтерастворимых полимеров для повышения нефтеотдачи пластов // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328, № 12. – С. 29-35.
- [9] Байдельдина О.Ж., Дарибаева Н.Г., Нуранбаева Б.М. Особенности строения и свойств парафинистых нефтей Казахстана, влияющие на эффективность мероприятий при борьбе с парафиноотложениями // Совр. наукоемк. техн. – 2015. – № 4. – С. 100-106.
- [10] Olajire, Abass A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges // Energy. – 2014. – Vol. 77. – P. 963-982. – DOI 10.1016/j.energy. 2014.09.005.
- [11] Raffa P., Broekhuis A.A., Picchioni F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2016. – 145. – P. 723-733. – DOI:10.1016/j.petrol.2016.07.007.

[12] Aliabadian E., Sadeghi S., Kamkar M., Chen Z., Sundararar Rheology of fumed silica nanoparticles/partially hydrolyzed polyacrylamide aqueous solutions under small and large amplitude oscillatory shear deformations // *Journal of rheology*. – 2018. – 62(5). – P. 1197-1216. – DOI:10.1122/1.5024384.

[13] Башкирцева Н.Ю. Высоковязкие нефти и природные нефти // *Вестн. Казанск. техн. ун-та*. – 2013. – С. 296-299.

[14] Мусина Д.Н., Вагапов Б.Р., Сладовская О.Ю., Ибрагимова Д.А., Иванова И.А. Современные технологии повышения нефтеотдачи пластов на основе поверхностно-активных веществ // *Вест. техн. ун-та*. – 2016. – Т. 19, № 12. – С. 63-67.

[15] Orazbekuly Ye., Boiko G.I., Lubchenko N.P., Dergunov S.A. Novel high-molecular multifunctional reagent the improvement of crude oil properties // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – N 128. – P. 349-353. – DOI: 10.1016/j.fuproc. 2014.07.039.

[16] Сармурзина Р.Г., Караалин У.С., Акчулаков Б.У., Бойко Г.И., Любченко Н.П., Панова Е.С. Композиционные реагенты для разрушения сложных водонефтяных эмульсий месторождений Западного Казахстана // *НефтеГазоХимия*. – 2016. – № 4. – С. 45-50.

[17] Аманниязов К.Н., Ахметов А.С., Кожахмет К.А. Нефтяные и газовые месторождения Казахстана. – Алматы, 2003. – 400 с.

[18] Джакупова Ж.Е., Танашева М.Р., Убайдуллаева Н.А., Бейсембаева Л.К. Анализ серосодержания нефтей и совершенствование процессов обессеривания нефтей // *Поиск. Серия ест. и пед. наук*. – 2015. – № 4(2). – С. 196-201.

[19] Djakupova Z.E., Tanasheva M.R., Beisembaeva L.K., Otarova S. Investigation of sulfur – containing heteroatomic compounds in oil feedstck and use of ionic liquid for their removal // *Proceedings of the 9th int. Beremzhanov Congress on Chemistry and Chemical Technology*. – 2016. – P. 283-287.

[20] Ермаков С.А., Мордвинов А.А. О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий // *Нефтегазовое дело*. – 2007. – <http://www.ogbus.ru/>

[21] Ахмеджанов Т.К., Нуранбаева Б.М., Гусенов И.Ш. Повышение нефтеотдачи пласта с использованием новых отечественных полимеров // *Нефть и газ*. – 2015. – № 2(86). – С. 61-70.

[22] Кудайбергенов С.Е., Сагиндыков А.А., Абилхаиров Д.Т., Гусенов И.Ш. Опытнопromышленные испытания технологии полимерного заводнения на месторождении Кумколь // *Нефть и газ*. – 2015. – № 3(87). – С. 75-8.

## REFERENCES

[1] Ruzin L.M. *Metody povysheniya nefteotdachi plastov*. Uhta: UGTU, 2014. 127 p.

[2] Bajkov N.M. *Zarubezhnyj opyt vnedreniya metodov uvelicheniya nefteotdachi* // *Neftyanoe hozyajstvo*. 2006. N 7. P. 120-122.

[3] Kumar R., Jha R., Rojas D., Lolley C. Integrated Primary and Thermal Development of a Large Extraheavy-Oil Field // *SPE reservoir evaluation & engineering*. 2017. 20(4). P. 924-936. DOI:10.2118/180732-PA.

[4] Khaledialidusti R., Kleppe J., Enayatpour S. Evaluation of surfactant flooding using interwell tracer analysis // *Journal of petroleum exploration and production technology*. 2017. 7(3). P. 853-872. DOI:10.1007/s13202-016-0288-9.

[5] Memon M.K., Elraies K.A., Al-Mossawy M.I. Impact of new foam surfactant blend with water alternating gas injection on residual oil recovery // *Journal of petroleum exploration and production technology*. 2017. 7(3). P. 843-851. DOI:10.1007/s13202-016-0303-1.

[6] Manrique E., Ahmadi M., Samani S. Historical and recent observations in polymer floods: an update review // *Journal of oil, gas and alternative energy sources*. 2017. Vol. 6, N 5. P. 17-48.

[7] Bashkirceva N.Yu. Rol' uvelicheniya nefteotdachi v vosproizvodstve syr'evoy bazy // *Vestn. Kazansk. tekhn. un-ta. Ekonomika i ekonom. nauki*. 2014. N 19. P. 309-311.

[8] Manzhaj V.N., Polikarpov A.V., Rozhdestvenskij E.A. Primenenie nefterastvorimyh polimerov dlya povysheniya nefteotdachi plastov // *Izv. Tomsk. politekhn. un-ta. Inzhiniring geosursov*. 2017. Vol. 328, N 12. P. 29-35.

- [9] Bajdel'dina O.Zh., Daribaeva N.G., Nuranbaeva B.M. Osobennosti stroeniya i svoystv parafinistykh neftej Kazahstana, vliyayushchie na effektivnost' meropriyatij pri bor'be s parafino-otlozheniyami // Sovr. naukoemk. tekhn. 2015. N 4. P. 100-106.
- [10] Olajire, Abass A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges // Energy. 2014. Vol. 77. P. 963-982. DOI 10.1016/j.energy.2014.09.005.
- [11] Raffa P., Broekhuis A.A., Picchioni F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2016. 145. P. 723-733. DOI:10.1016/j.petrol.2016.07.007.
- [12] Aliabadian E., Sadeghi S., Kamkar M., Chen Z., Sundararar Rheology of fumed silica nanoparticles/partially hydrolyzed polyacrylamide aqueous solutions under small and large amplitude oscillatory shear deformations // Journal of rheology. 2018. 62(5). P. 1197-1216. DOI:10.1122/1.5024384.
- [13] Bashkirceva N.Yu. Vysokovyazkie nefti i prirodnye nefti // Vestn. Kazansk. tekhn. un-ta. 2013. P. 296-299.
- [14] Musina D.N., Vagapov B.R., Sladovskaya O.Yu., Ibragimova D.A., Ivanova I.A. Sovremennyye tekhnologii povysheniya nefteotdachi plastov na osnove poverhnostno-aktivnykh veshchestv // Vest. tekhn. un-ta. 2016. Vol. 19, N 12. P. 63-67.
- [15] Orazbekuly Ye., Boiko G.I., Lubchenko N.P., Dergunov S.A. Novel high-molecular multifunctional reagent the improvement of crude oil properties // Fuel Processing Technology. 2014. N 128. P. 349-353. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.07.039.
- [16] Sarmurzina R.G., Karabalin U.S., Akchulakov B.U., Bojko G.I., Lyubchenko N.P., Panova E.S. Kompozitsionnye reagenty dlya razrusheniya slozhnykh vodonefityanykh emul'sij mestorozhdenij Zapadnogo Kazahstana" // NefteGazoHimiya. 2016. N 4. P. 45-50.
- [17] Amanniyazov K.N., Ahmetov A.S., Kozhahmet K.A. Neftyanye i gazovye mestorozhdeniya Kazahstana. Almaty, 2003. 400 p.
- [18] Dzhakupova Zh.E., Tanasheva M.R., Ubajdullaeva N.A., Bejsembaeva L.K. Analiz serosoderzhaniya neftej i sovershenstvovanie processov obesserivaniya neftej // Poisk. Seriya est. i ped. nauk. 2015. N 4(2). P. 196-201.
- [19] Djakupova Z.E., Tanasheva M.R., Beisembaeva L.K., Otarova S. Investigation of sulfur – containing heteroatomic compounds in oil feedstock and use of ionic liquid for their removal // Proceedings of the 9th int. Beremzhanov Congress on Chemistry and Chemical Technology. 2016. P. 283-287.
- [20] Ermakov S.A., Mordvinov A.A. O vliyanii asfal'tenov na ustojchivost' vodonefityanykh emul'sij // Neftegazovoe delo. 2007. <http://www.ogbus.ru/>
- [21] Ahmedzhanov T.K., Nuranbaeva B.M., Gusenov I.Sh. Povyszenie nefteotdachi plasta s ispol'zovaniem novykh otechestvennykh polimerov // Nef't' i gaz. 2015. N 2(86). P. 61-70.
- [22] Kudajbergenov S.E., Sagindykov A.A., Abilhairov D.T., Gusenov I.Sh. Opytno-promyshlennyye ispytaniya tekhnologii polimernogo zavodneniya na mestorozhdenii Kumkol' // Nef't' i gaz. 2015. N 3(87). P. 75-8.

## Резюме

*Ж. Е. Джакупова, Ж. К. Жатқанбаева, С. М. Берденов*

### МҰНАЙДЫҢ ЫҒЫСТЫРУЫН АРТТЫРУ ҮШІН АСА ТҮТҚЫРЛЫ МҰНАЙЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Теориялық және тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері бойынша Қазақстан мұнайларының тығыздығы, пайда болу тереңдігі және күкірт құрамының көрсеткіштері анықталды. Ауданы, өнімді қабаттың қалыңдығы, қорлардың тығыздығы

мен қанықтыратын сұйықтықтардың сипаты бойынша ерекше кен орындардан қиын өндірілетін мұнай қорларын тиімді өндірудің белгілі әдістеріне талдау жасалды. Мұнайдың, жер асты суларының және Құмсай мен Көкжиде кен орындарынан алынған мұнай - су жүйесінің физика-химиялық сипаттамалары зерттелген. Зерттелетін кен орындарының мұнайлары өте тұтқыр және парафинді екені анықталған. Олардың құрамында мұнайдың фазааралық қабатының құрамын қалыптастыруға және кеуекті кеңістікте таралу заңдылықтарына әсер ететін, беттік - белсенді заттар едәуір мөлшерде, сондай-ақ шайырлар, асфальтендер және ароматты көмірсутекті қосылыстар бар.

Жоғары тұтқырлық аққыштықтың факторы ретінде, мұнайдың қозғалғыштығы мен флюидтерде айдау мүмкіндігіне әсер етеді, сондықтан мұндай кен орындарында қабаттардың мұнайбергiштігі қиындайды және мұнайды өндіру күрделенеді. Мұнай құрамында судың бары Дин-Старк әдісімен анықталды және жер асты сулардың минералогиялық талдауы жасалынды. Еріген хлорлы тұздары бар судың көп мөлшері дисперсті фаза ретінде сұйықтықтардың ыдырауы мен фазалық таралуының кедергісін арттыратындығы анықталды.

**Түйін сөздер:** мұнай, жоғары тұтқырлы мұнай, кен орны, жер асты су, мұнайды ығыстыру, полимер.

### Summary

*Zh. E. Jakupova, Zh. K. Zhatkanbayeva, S. M. Berdenov*

#### RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL FEATURES OF HIGH VISCOUS OILS TO INCREASE OF OIL DISPLACEMENT

Based on the results of theoretical and experimental studies were identified indicators of density, depth of occurrence and sulfur content of Kazakh oils. A search for effective ways of generating hard-to-recover fields, which are unique by its area, the capacity of productive stratum, reserves density, the behaviour of saturating fluids and etc. The physical and chemical natures of oils, of formation water and oil-water system from the Kumsay and Kokzhide fields were investigated. It has been established that oils of researched fields are highly viscous, paraffinic and contain a significant amount of surfactants such as tars, asphaltenes and aromatic hydrocarbon compounds which have an influence on formation interfacial oil layer's composition and the patterns of distribution in the pore space. High viscosity as a factor of flow affects the oil's mobility and the possibility of pumping in fluids, so oil recovery from such fields is difficult, production becomes more complicated. The analysis of oil to determine the amount of water in its composition by the Dean-Stark method and mineralogical analysis of formation water were carried out. The high water content with the dissolved chloride salts as a disperse phase also strengthens the resistance of displacement and phase distribution of liquids.

**Key words:** oil, high viscous oil, field, produced water, oil displacement, polymer

УДК 541.6+678.021.16

*М. Б. УМЕРЗАКОВА, В. Д. КРАВЦОВА, Р. Б. САРИЕВА, Р. М. ИСКАКОВ*

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

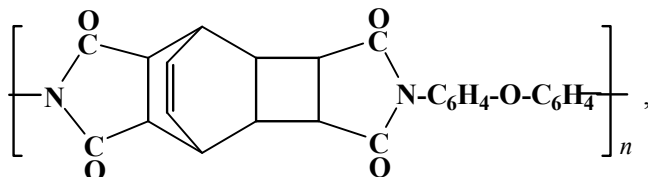
**КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА И ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА МОНТМОРИЛЛОНИТА**

**Аннотация.** В обзоре представлены исследования по получению новых термостойких композиционных материалов на основе алициклического полиимида и монтмориллонита, а также, в присутствии пластифицирующих добавок, полиэтилентерефталатом, полиэтиленгликолем, полиакриламидом, обладающих повышенными термическими и прочностными свойствами по сравнению с исходным алициклическим полиимидом.

**Ключевые слова:** алициклический полиимид, монтмориллонит, композиция, полисмеси.

К настоящему времени перспективным направлением в области модификации высокомолекулярных соединений является создание полимерных композитов с добавками природных минералов таких, как каолин, цеолит и монтмориллонит [1-3].

В работе приведены результаты исследования особенностей получения композиций из алициклического полиимида на основе диангида трициклодецентетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира:



модифицированного добавками монтмориллонита (ММ).

Исследования проводились в несколько этапов, а именно, в начале определены особенности формирования достаточно простых по составу, двойных, композиций на основе алициклического полиимида с монтмориллонитом [4, 5], затем тройных на основе алициклического полиимида и полимера пластификатора с добавками монтмориллонита. В качестве пластифицирующего полимера, используемого преимущественно для улучшения физико-механических свойств неароматических полиимидов, использовали полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль, полиакриламид [6-10]. Композиции на основе алициклического полиимида с монтмориллонитом получали механическим и реакционным методами смешения. При получении композиций на основе полиимида реакционным смешением изучено каталитическое влияние некоторых форм модифицированного ММ на реакцию поликонденсации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиимид (ПИ) получали одностадийной поликонденсацией диангирида трициклодецентетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в N,N'-диметилацетамиде (ДМАА) и N-метил-2-пирролидоне (МП) без катализатора и в присутствии монтмориллонита (1 мас.%), а синтез полиамидокислоты осуществляли при температуре 20°C в соответствии с методиками [11]. Кинетические исследования проводились в ДМАА и МП при концентрации исходных мономеров – 7 мас. %.

Композиции получали введением монтмориллонита в 30 %-ные растворы полиимида в МП; содержание минерала варьировали в интервале 0,1–2 мас. %. Для достижения гомогенности растворы в каждом случае перемешивали в течение часа.

Пленки формировали методом полива растворов полиимида и полиимид-органических композиций на стеклянные поверхности; с целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 0,5ч, затем проводили дополнительную термообработку постепенным подъемом температур от 140 до 250-300°C в воздушной среде в течение часа, 250°C для композиций с пластифицирующими добавками к ПИ+органический минерал.

Исходный ММ и (АММ) алкилированный  $\{Al_2O_3 \cdot (H_2O)_x \cdot Si(OCH_3)_4\}$  монтмориллониты предоставлены проф. G.W Beal (Nanophase Research Center Texas, San-Marcos, USA). Модифицированная форма алкилированного монтмориллонита (АОММ) получена в соответствии с методикой [12]  $\{Al_2O_3 \cdot (H_2O)_x \cdot Si(OCH_3)_4 \dots H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}$

Расслоенная пленка, отлитая из раствора композиции сразу после ее получения, обозначена как АОММ<sub>1</sub>, пленка, отлитая из раствора ПИ+органический минерал, полученного в условиях равновесной поликонденсации, выдержанного в течение 2-3 дней, обозначена АОММ<sub>2</sub>.

Кинетические исследования процесса поликонденсации в присутствии модифицированного монтмориллонита осуществляли методом ИК-спектроскопии по методике [11]. Спектральным методом на спектрофотометре «Nicolet 5700 FT-IR» проводили изучение растворов композиций и полученных из них пленок на основе полиимидов с различными полимерными добавками и природным минералом монтмориллонитом.

Идентификацию исходных веществ определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре «ДРОН 3».

Температуры плавления ( $T_m$ ) и стеклования ( $T_g$ ) композиционных пленок определяли методом термического анализа на приборах TGA SDTA «Metler Toledo» и на приборе NETZCH 409 PC/PG при скорости нагрева 4 град.·мин<sup>-1</sup>.

Механические свойства пленок – прочность на разрыв ( $\sigma_b$ ) и относительное удлинение ( $l$ ), для образцов размером  $10 \times 10 \text{ мм}^2$ , толщиной 0,45–0,55 мкм изучали на разрывной машине Com-Tem Testing Equipment (USA), ошибка измерений  $\pm 1,2\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что исходный ММ не растворяется в воде и органических растворителях. Модифицированные формы АММ и АОММ вводятся в полиимид реакционным и механическим методами смешения от 0,1 до 2 мас.%. Увеличение концентрации модифицированных форм монтмориллонита в ПИ приводит к выпадению вводимого компонента из реакционного раствора [13].

Из полимер-неорганических композиционных систем ПИ и АММ были получены пленки. Обнаружено, что на поверхности пленок, полученных механическим смешиванием компонентов с течением времени (5–6 мес.) появляются кристаллические образования наполнителя, происходит так называемое выпотевание низкомолекулярного соединения. При использовании АОММ этого эффекта удастся избежать, что позволило провести кинетические исследования реакции поликонденсации алициклического ПИ с добавками АОММ методом ИКС и оценить влияние минерала на ход образования полиимида. С этой целью изучены особенности протекания реакций ацилирования и циклодегидратации образования ПИ в отсутствие и в присутствии АОММ, определены их кинетические параметры и оценены возможности использования различных форм органоминералов в качестве катализаторов органических реакций для получения наполненных систем. Установлено, что скорость реакции в ДМАА выше, чем в МП, что коррелирует с ранее проведенными фундаментальными исследованиями [11].

Присутствие АОММ не влияет на скорость образования полиамидокислоты. На стадии имидизации (превращение амидокислотных групп в имидные циклы) в присутствии АОММ процесс ускоряется примерно в 2 раза (таблица 1). Это может быть обусловлено тем, что при дегидратации форполимера в присутствии молекул воды при достаточно высоких температурах (100–120°C), по-видимому, происходит гидролиз АОММ с образованием кислотного остатка  $[\text{HSiO}_4]^-$  [5] и органического оксисилана  $(\text{SiO}_3)(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ .

Это предположение совпадает с литературными данными [1], о том, что в водно-органических средах при выделении воды при аналогичной температуре возможен гидролиз частиц наполнителя до вышеназванного кислотного остатка. И, таким образом, силикат-ион  $[\text{HSiO}_4]^-$  инициирует процесс имидизации амидокислотных фрагментов по известному механизму кислотного катализа [11].

Вследствие этих причин, возможно, на поверхности пленки, сформированных сразу после синтеза ПИ с добавками АОММ при термообработке до 200°C, проявляются кристаллические образования.

Таблица 1 – Кинетические параметры реакции имидизации при получении алициклического полиимида в отсутствие (1) и в присутствии АОММ (2), растворитель ДМАА

Т, °С	$K_{им}, n \cdot 10^5, c^{-1}$			
	$i_{728 \pm 2}^{-1} cm^{-1}$		$i_{1772 \pm 2}^{-1} cm^{-1}$	
	1	2	1	2
80	9,11	18,50	0,66	15,60
100	15,50	23,11	12,10	19,00
120	22,12	32,14	14,70	28,00
140	27,30	38,51	23,31	37,40
Е, кДж·моль <sup>-1</sup>	55±1	33,4±1	50±1	32,4±1

ИК-спектроскопические исследования полученных композиций показали следующее, а именно, гидратированный ион Si-OH в спектрах АОММ<sub>1</sub> проявляется в области валентных колебаний 3592 см<sup>-1</sup>, которые не совпадают с валентными колебаниями ОН-групп остатков поликислоты 3400–3600 см<sup>-1</sup>. Предположение о том, что АОММ гидролизуеться до силикат-иона подтверждается отсутствием в спектрах пленки АОММ<sub>1</sub> полосы валентных колебаний Si-O-Alk при 1100–1050 см<sup>-1</sup>. На основании анализа спектральной картины исследуемой системы и данных по органосиликатным соединениям [1] можно сделать вывод, что аминоорганосилан является достаточным стабильным соединением [14], который равномерно распределяется в исследуемой системе.

Публикации [12] по модификации алкилированного монтмориллонита органометоксисиланом позволили устранить дефекты в композиционных материалах и получить термодинамически совместимые системы на основе алициклического полиимида. Установлено, что присутствие минеральной составляющей способствует повышению устойчивости полимерной композиции в воздушной среде в течение длительного времени. Раствор композиционной смеси в МП в течение года остается прозрачным, вязкость раствора при этом практически, он обладает хорошими пленкообразующими свойствами. С другой стороны, получен положительный результат при хранении раствора полиимида с частицами АОММ (30 % раствор) в течение 2-3 дней, из которого получены прозрачные пленки, имеющие повышенные термические и прочностные свойства по сравнению с исходным ПИ (таблица 2). Продукты гидролиза АОММ с раствором полиимида в течение 2-3 дней образуют гомогенную смесь, по-видимому, за этот период времени в системе устанавливается равновесие между конденсационно выделенной Н<sub>2</sub>О в процессе синтеза ПИ и комплексно связанной Н<sub>2</sub>О, присутствующей в модифицированной форме монтмориллонита.

Полученные результаты согласуются с ИК-спектроскопическими данными. Для пленки (АОММ<sub>2</sub>) обнаружена за 2-3 дневной временной период гидратная форма алюмосиликатного комплекса  $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$  [15].



Таблица 2 – Некоторые свойства пленок на основе ПИ и различных форм ММ

Характеристики	ПИ (без kt и ММ)	ПИ+АММ, 0,5 мас. %	ПИ+АОММ (2 мас. %)
T <sub>н.р.</sub> на воздухе, °C	375	375	405
T <sub>50</sub> – потери 50 % потери массы образца, °C	535	540	565
T <sub>g</sub> на воздухе, °C	113	113	172
Прочность на разрыв, σ <sub>в</sub> , МПа,	70	88	96
Удлинение, l, %	25	–	17-19

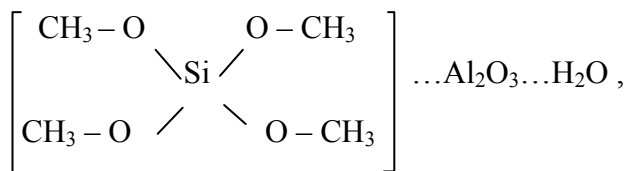
При сравнении спектров ПИ, ПИ+АОММ<sub>1</sub> и ПИ+АОММ<sub>2</sub>, в последнем были найдены полосы валентных колебаний Si-O при 520 см<sup>-1</sup>. Известно [16], что эта полоса поглощения соответствует группам Si-O, которые связаны с ионизированными атомами алюминия в монтмориллоните. По-видимому, в течение этого времени происходит гидратация атомов Al, находящегося в кристаллической решетке ММ, т.е. кроме силикат-иона [HSiO<sub>4</sub>] в присутствии воды, выделившейся в процессе имидизации, образуется гидратная форма алюмосиликатного комплекса Al<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub>, которая присутствует в процессе хранения в растворе ПИ и стабилизирует композит в целом.

Калориметрическое изучение пленок ПИ+АОММ<sub>1</sub> и ПИ+АОММ<sub>2</sub> показало, что в случае несовместимости компонентов (ПИ+АОММ<sub>1</sub>) наблюдается 2 скачка теплоемкости, свидетельствующий об отсутствии единой температуры стеклования (T<sub>g</sub>), которая является критерием оценки их совместимости [17, 18].

Для пленки на основе композиции ПИ+АОММ<sub>2</sub> наблюдается плавный ход кривой теплоемкости от температуры, без резких переломов с единой температурой стеклования T<sub>g</sub>=172 °C. Полученные результаты не противоречат литературным данным, где частицы кремния в композите повышают температуру стеклования на 50–60 °C [5, 19]. Единая температура стеклования (T<sub>g</sub>), возможно, обусловлена тем, что в данном случае алюмосиликатный комплекс не распался, а образовалась его гидратная форма Al<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>](OH)<sub>4</sub>, стабилизирующий композит.

Таким образом, получены композиции на основе алициклического полиимида с разными формами монтмориллонита и показано, что их термическая устойчивость на 30–40°C выше по сравнению с исходным полиимидом, прочностные свойства новых систем также превышают аналогичные значения алициклического ПИ.

На основании анализов, проведенных методами ИК, ДСК, РФ и теории [20], структуру модифицированного монтмориллонита АММ можно представить следующим образом:



который является химическим соединением с ковалентными связями.

АОММ представляет собой комплекс, образующийся по атомам кремния с кислородом 3-аминопропил-3-метоксисилана. Известно, что в оксидах кремния (когда кремний проявляет четырехвалентность) в реакциях присоединения с кислородсодержащими веществами, кремний может проявлять координационное число 5 [19].

Комплекс, образовавшийся в АОММ, подтверждается методом ДСК. На кривой изменения теплоемкости от температуры АММ наблюдается один скачок с  $T_g = 260^\circ\text{C}$ , характер которого соответствует кристаллическому состоянию вещества и указывает на наличие одной фазы в АММ, где метильные группы с оксидом кремния связаны непосредственно, тогда как на кривых теплоемкости АОММ проявляются два скачка. Подобное изменение кривых ДСК в АОММ свидетельствует о существовании двух фаз с температурами стеклования  $T_{g1}=260^\circ\text{C}$  и  $T_{g2}=320^\circ\text{C}$ . Первый скачок теплоемкости соответствует АММ, где проявляется ковалентная связь в веществе. Второй скачок отвечает наличию комплекса между атомом Si основной молекулы АММ с кислородом органометоксисилана, в этом случае проявляется координационная связь [21].

В работах [4-7] показано, что в ИК-спектрах АОММ, помимо основных характеристических полос АММ, появляются дополнительно полосы при 1633, 1570, 1486  $\text{cm}^{-1}$ , что можно отнести к аминным группам в монтмориллоните (лит. данные  $\delta \text{NH}$  1650 – 1450  $\text{cm}^{-1}$ ), полосы 1385 и 1336  $\text{cm}^{-1}$ , по видимому относятся к остаткам первичных спиртов после очистки АОММ (лит. данные 1650 – 1450  $\text{cm}^{-1}$ ). В спектрах АОММ происходит изменение полосы 1050  $\text{cm}^{-1}$  (соответствующие Si-O-R, где R – алкильная группа АММ), эта полоса становится шире и прописывается в виде дублета 1105 и 1039  $\text{cm}^{-1}$ . Эти изменения в спектральной картине АОММ<sub>2</sub> подтверждает наличие комплекса в АОММ по атомам кремния и кислорода.

Рентгенофазовым анализом подтверждается регулярность кристаллической структуры АММ. Рентгеновские лучи рассеиваются от образцов ММ и АММ когерентно, а от образца АОММ некогерентно, т.е. образец АОММ имеет нерегулярную структуру и содержит как аморфные, так и кристаллические участки вещества.

Исследование термической устойчивости описанных форм монтмориллонита показало, что до 400 $^\circ\text{C}$  в АММ и АОММ разлагаются их органические составляющие, для ММ до 100 $^\circ\text{C}$  выделяется влага. Оксид кремния разлагается при температурах выше 1000 $^\circ\text{C}$ , поэтому на термограммах, снятых до 600  $^\circ\text{C}$ , это зафиксировать не удалось.

Для предотвращения коагуляции частиц АОММ при получении пленок из композиции ПИ с этим соединением при реакционном смешении в качестве пептизатора (совместителя) был добавлен ПЭТФ в количестве 1 мас. %. Эти исследования проведены, опираясь на сведения [22, 23], о том, что полиэтилентерефталат и  $\text{SiO}_2$  (ПЭТФ/ $\text{SiO}_2$ ) образуют нанокompозиты, причем  $\text{SiO}_2$  в количестве 2–5 мас. % хорошо диспергируется в полимере. Из растворов полученной композиции получены прозрачные пленки, однако их недостатком было появление хрупкости после высыхания. В исследованиях [24] определено, что при получении композиционных материалов на основе полиимида с АОММ и ПЭТФ хрупкий композит можно использовать в качестве препрега и восстановить целостность пленки в реакционном смешении полиимида при соотношении ПИ:препрег=80:20 мас. %, что позволило получить пленки с высокими термическими и прочностными свойствами [25].

В работе получены композиции на основе алициклического полиимида, монтмориллонита и полиэтиленгликоля. Показано, что модификация алициклических полиимидов полиэтиленгликолем [26] приводит к существенному улучшению его физико-механических свойств. Представляло интерес получить такие же полимерные смеси, но модифицированные монтмориллонитом. В процессе исследований установлены некоторые особенности получения таких композиций, в частности, необходимо вначале получить смесь ПЭГ (ММ 2000) с АММ (5-10% растворы в ДМАА и МП), при соотношениях АММ:ПЭГ=1,5;3,5;6,6;8,2 мас. % относительно полиимида, которые затем добавлялись в 30 % растворы полиимида. Из растворов получали пленки толщиной 40–50 мкм и определяли их основные термические и прочностные свойства. На рисунке 2 представлены диаграммы ТГА и ДСК пленки на основе тройной композиции на основе полиимида, АММ и ПЭГ.

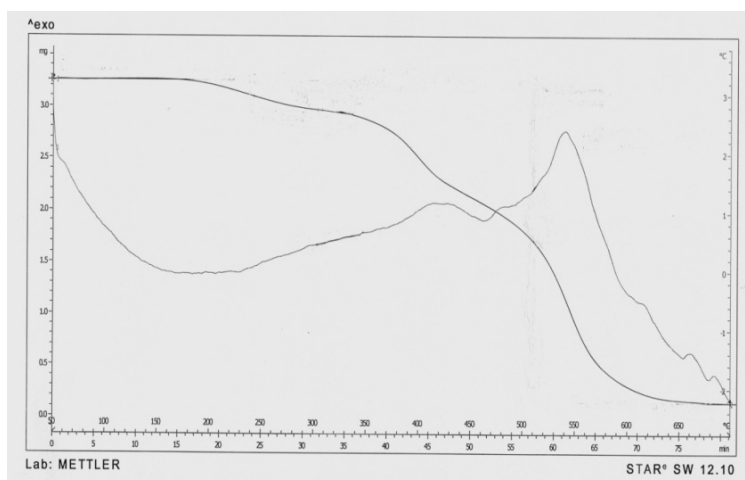


Рисунок 2 – ТГА и ДСК диаграммы пленки из тройной композиции ПИ+3 мас. % АММ + 6 мас. % ПЭГ

Калориметрические исследования композиционной пленки показали наличие 2 скачков теплоемкости на диаграмме ДСК. Первый соответствует температуре стеклования ( $T_g=315^{\circ}\text{C}$ ) частично сшитого по функциональным группам с ПЭГ алициклического полиимида. Полифункциональные полимеры могут вступать в макромолекулярные реакции и образовывать сшитые структуры [27], в частности, для ПЭГ подобные процессы происходят при температурах  $> 100^{\circ}\text{C}$ [28]. Второй скачок  $T=510^{\circ}\text{C}$  связан с протекающими деструктивными процессами в композиционном материале на основе ПИ с добавками АММ в присутствии пластификатора.

В работе из ТГА анализа определены основные термические значения исследуемых систем. Установлено, что все композиции на основе ПИ, АММ и ПЭГ характеризуются более высокой термической устойчивостью по сравнению с исходным ПИ (таблица 3 см. по температуре начала разложения пленки).

Таблица 3 – Термические и физико-механические свойства композиционных пленок на основе ПИ, АММ и ПЭГ

Соотношение компонентов, мас. %	$T_{g, \circ}\text{C}$	$T, \circ\text{C}$ 50 % потери массы образца	$T_{н.р.}, \circ\text{C}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$l, \%$
ПИ+1,5АММ+6ПЭГ	320	550	390	130	23
ПИ+3АММ+6ПЭГ	299	564	419	150	19
ПИ+5,5АММ+8,2ПЭГ	282	572	430	168	18
Исходный ПИ	114	535	380	71	30

Для этой системы нам удалось максимально ввести частицы природного монтмориллонита до 5,5 мас.%, причем доступным и технологически перспективным методом механическим смешиванием, не нарушая совместимость компонентов в композиционном материале. В результате Получены тройные композиции на основе алициклического ПИ, АММ и ПЭГ с улучшенными относительно полиимида термическими и физико-механическими свойствами.

Аналогичные исследования проведены по композициям на основе алициклического полиимида, органомодифицированного монтмориллонита (АОММ) и полиакриламида [29]. Для этих композиций установлено, что более высокими термическими и прочностными характеристиками обладают пленки на основе ПИ+1мас. %АОММ+0,65мас. %ПАА, температура начала разложения относительно исходного полиимида повышается на 30-40 $^{\circ}\text{C}$ , прочность на разрыв увеличивается в 2,5 раза.

Таким образом, в данном обзоре рассмотрены особенности получения новых композиционных материалов на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита, а также в присутствии пластифицирующих добавок полиэтилентерефталатом, полиэтиленгликолем, полиакриламидом, обладающие повышенными термическими и прочностными свойствами по сравнению с исходным алициклическим полиимидом.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Трофимов А.Е., Степанов И.С., Теньковец А.В. Новый подход к синтезу органических нанокompозитов // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 4. – С. 627-631.
- [2] Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кадырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные нанокompозиты. Структура. Свойства // Пласт. Массы. – 2009. – № 3. – С. 18-23.
- [3] Чвалун С.Н. Полимерные нанокompозиты // Природа. – 2000. – № 7. – С. 1-13.
- [4] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б. и др. Некоторые особенности получения композиций на основе алициклического полиимида и монтмориллонита // Хим. журн. Казахстана. – 2010. – № 2. – С. 55-60.
- [5] Сариева Р.Б., Исаков Р.М., Умерзакова М.Б. и др. Композиционные пленки на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, вып. 9. – С. 1542-1546.
- [6] Сариева Р.Б. Получение композиционных пленок на основе алициклического полиимида с добавками модифицированного монтмориллонита // Хим. журн. Казахстана. – 2010. – № 2. – С. 124-133.
- [7] Умерзакова М.Б., Кравцова В., Исаков Р., Сариева Р.Б. Термические свойства тройных композиций на основе алициклического полиимида, природного минерала монтмориллонита и полиэтиленгликоля // Хим. журн. Казахстана. – 2016. – № 4. – С. 160-166.
- [8] Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Некоторые особенности получения тройных композиций на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита // Хим. журн. Казахстана. – 2017. – № 1. – С. 248-253.
- [9] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д. и др. Получение пленок на основе тройной композиции из алициклического полиимида, природного минерала монтмориллонита и полиакриламида // Хим. журн. Казахстана. – 2015. – № 4. – С. 164-171.
- [10] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Некоторые свойства пленок на основе тройной композиции из алициклического полиимида, природного минерала монтмориллонита и полиакриламида // Хим. журн. Казахстана. – 2016. – № 2. – С. 154-161.
- [11] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. – Алматы: Эверо, 2004. – 217 с.
- [12] Huang Yi, Cu Yi. New polyimide – silica organic – inorganic hybrids // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 88, N 9. – P. 2010-2014.
- [13] Сариева Р.Б., Исаков Р.М., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Жубанов Б.А. Некоторые аспекты получения композиционных пленок на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита // Изв. НАН РК. – 2010. – № 5. – С. 37-42.
- [14] Каррер П. Курс органической химии. – Л.: Госиздат, 1960. – 1216 с.
- [15] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
- [16] Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.
- [17] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М.: Мир, 1983. – В 2 частях. – 382 с., 479 с.
- [18] Бернштейн А.В., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 358 с.
- [19] Патент РК№ 20325. Полимерная композиция на основе алициклического полиимида и монтмориллонита для получения пленки / Жубанов Б.А., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б.; опубл. 17.11.2008.
- [20] Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1972. – Т. 1. – 465 с.
- [21] Сариева Р.Б. Получение композиционных пленок на основе алициклического полиимида с добавками модифицированного монтмориллонита // Хим. журн. Казахстана. – 2010. – № 2. – С. 124-133.
- [22] Lin Wentao, Tian Xinyon. Preparation and characterization of PET/Silica nanocomposites // J. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 94, N 2. – P. 1229-1232.

- [23] Wu T., Ke L. The absorption and thermal behaviours of PET – SiO<sub>2</sub> nanocomposite films // *J. Polym. Degrad. and Stab.* – 2006. – Vol. 91, N 9. – P. 2205-2212.
- [24] Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и создание современных конструкционных материалов // *Высокомолек. соед.* – 2003. – Т. 45 Б, № 6. – С. 984-1036.
- [25] Сариева Р.Б. Восстановление композиционной пленки на основе алициклического полиимиды // *Изв. Казах.* – 2010. – № 2(27). – С. 86-89.
- [26] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B. Polymeric composite based on Alicyclic Polyimide and Poly(Ethylene Glycol) // *Rus. J. of Appl. Chem.* – 2013. – Vol. 86, N 10. – P. 1605-1609.
- [27] Стрепихеев А.А., Деревницкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1975. – С. 219.
- [28] Краткая химическая энциклопедия. – М.: Сов. Энциклопедия, 1965. – Т. 4. – С. 96; 102.
- [29] Инновационный патент РК №29742 Тройная полимерная композиция для получения полиимидных пленочных материалов./Жубанов Б. А., Уmerzakova М. Б., Кравцова В. Д., Искаков Р. М., Сариева Р.Б.; опубл. 15.04.2014 г.

## REFERENCES

- [1] Trofimov A.E., Stepanov I.S., Tenkovets A.V. New approach to synthesis of organo-inorganic nanocomposites // *Zhurn. Prikl. chemistry.* 2007. Vol. 80, N 4. P. 627-631.
- [2] Sokolova Yu.A., Shubanov S.M., Kadyrin L.B., Kalugina E.V. Polymeric nanocomposites. Structure. Properties // *Layer. Masses.* 2009. N 3. P. 18-23.
- [3] Chvalun S.N. Polymeric nanocomposites // *Nature.* 2000. N 7. P. 1-13.
- [4] Zhubanov B.A., Kravtsova V. D., Umerzakova M.B., etc. Some features of receiving compositions on the basis of alicyclic polyimide and montmorillonite // *Chemical журн. Kazakhstan.* 2010. N 2. P. 55-60.
- [5] Sariyeva R.B., Iskakov R.M., Umerzakova M.B., etc. Composite films on the basis of alicyclic polyimide and natural mineral of montmorillonite // *Zhurn. Prikl. chemistry.* 2011. Vol. 84, issue 9. P. 1542-1546.
- [6] Sariyeva R.B. Receiving composite films on the basis of alicyclic polyimide with additives of the modified montmorillonite // *Chemical journal Kazakhstan.* 2010. N 2. P. 124-133.
- [7] Umerzakova M.B., Kravtsova V., Iskakov R., Sariyeva R.B. Thermal properties of threefold compositions on the basis of alicyclic polyimide, natural mineral of montmorillonite and polyethyleneglycol // *Chemical journal Kazakhstan.* 2016. N 4. P. 160-166.
- [8] Umerzakova M.B., Kravtsova V. D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Kaynarbayeva Zh.N. Some features of receiving threefold compositions on the basis of alicyclic polyimide and natural mineral of montmorillonite // *Chemical journal Kazakhstan.* 2017. N 1. P. 248-253.
- [9] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V. D., etc. Receiving films on the basis of threefold composition from alicyclic polyimide, natural mineral of montmorillonite and polyacrylamide // *Chemical journal Kazakhstan.* 2015. N 4. P. 164-171.
- [10] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V. D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B. Some properties of films on the basis of threefold composition from alicyclic polyimide, natural mineral of montmorillonite and polyacrylamide // *Chemical journal Kazakhstan.* 2016. N 2. P. 154-161.
- [11] Zhubanov B.A., Kravtsova V. D., Almagambetov O.A., Bekmagambetova of K.H. Galogen-soderzhashchiye polyimide. *Almaty: Evero,* 2004. 217 p.
- [12] Huang Yi, Cu Yi. New polyimide – silica organic – inorganic hybrids // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 88, N 9. P. 2010-2014.
- [13] Sariyeva R.B., Iskakov R.M., Kravtsova V. D., Umerzakova M.B., Zhubanov B.A. Some aspects of receiving composite films on the basis of alicyclic polyimide and natural mineral of montmorillonite // *News of NAN RK.* 2010. N 5. P. 37-42.
- [14] Karrer P. *Course of organic chemistry.* L.: State publishing house, 1960. 1216 p.
- [15] Gordon A., Ford R. *Sputnik of the chemist.* M.: World, 1976. 541 p.

- [16] Batalova Sh.B. Physical and chemical bases of receiving and use of catalysts and adsorbents from bentonites. Alma-Ata: Science, 1986. 168 p.
- [17] Rabek Ya. Experimental methods in chemistry of polymers. M.: World, 1983. In 2 parts. 382 p.; 479 p.
- [18] Bernstein A.V., Yegorov V.M. Differential scanning calorimetry in the physical chemistry of polymers. L.: Chemistry, 1990. 358 p.
- [19] Patent RK No. 20325. Polymer composition based on alicyclic polyimide and montmorillonite for obtaining film / Zhubanov B.A., Iskakov R.M., Sariyev R.B., Abilov M.B.; publ. 17.11.2008.
- [20] Remi G. Course of inorganic chemistry. M.: World, 1972. Vol. 1. 465 p.
- [21] Sariyeva P.B. Preparation of alicyclic polyimide-based composite films with modified montmorillonite // Chem. журн. Kazakhstan. 2010. N 2. P. 124-133.
- [22] Lin Wentao, Tian Xinyon. Preparation and characterization of PET/Silica nanocomposites // J. Polym. Sci. 2004. Vol. 94, N 2. P. 1229-1232.
- [23] Wu T., Ke L. The absorption and thermal behaviours of PET – SiO<sub>2</sub> nanocomposite films // J. Polym. Degrad. and Stab. 2006. Vol. 91, N 9. P. 2205-2212.
- [24] Luminous V.M., Kudryavtsev V.V. Polyimides and creation of modern structural materials // Highmolek. compound. 2003. Vol. 45 B, N 6. P. 984-1036.
- [25] Sariyeva P.B. Reduction of Alicyclic Polyimide // Isv Composite Film Kakhak. 2010. N 2(27). P. 86-89.
- [26] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B. Polymeric composite based on Alicyclic Polyimide and Poly(Ethylene Glycol) // Rus. J. of Appl. Chem. 2013. Vol. 86, N 10. P. 1605-1609.
- [27] Strepikheev A. And, Derevitskaya V. A. Fundamentals of chemistry of high-molecular connections. M.: Chemia.1975. P. 219.
- [28] Brief chemical encyclopedia. M.: Sov. Encyclopedia 1965. Vol. 4. P. 96.; 102.
- [29] Innovative Patent No. 29742 Triple Polymer Composition for the Production of Polyimide Film Materials / Zhubanov B. A., Mormzakov M. B., Krutsov V. D., Iskakov R. M., Sariyev R.B.; publ. 15.04.2014.

### Резюме

*М. Б. Әмірзақова, В. Д. Кравцова, Р. Б. Сариева, Р. М. Ыскаков*

#### АЛИЦИКЛДІ ПОЛИАМИД ПЕН ТАБИҒИ МИНЕРАЛДЫ МОНТМОРИЛЛОНИТ НЕГІЗІНДЕГІ ҚОСЫЛЫСТАР

Авторлық шолу жұмысында алициклді полиамид пен монтмориллит негізінде жаңа ыстыққа төзімді құрылымдық материалдарды өндіру бойынша зерттеулерді ұсынады.

**Түйін сөздер:** алициклдық полиимид монтмориллонит құрылым полиқосылыстар.

### Summary

*M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova, R. B. Sariyeva, R. M. Iskakov*

#### COMPOSITIONS BASED ON ALICYCLIC POLYIMIDE AND NATURAL MINERAL MONTMORILLONITE

This review of the author's works presents research on the production of new heat-resistant composite materials based on alicyclic polyimide and montmorillonite.

**Key words:** alicyclic polyimide, montmorillonite, composition, polymer blend.

А. Е. МАЛМАКОВА<sup>1</sup>, В. К. Ю<sup>1</sup>,  
К. Д. ПРАЛИЕВ<sup>1</sup>, Т. К. ИСКАКОВА<sup>2</sup>, Т. М. СЕЙЛХАНОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы,  
Республика Казахстан,

<sup>2</sup>Satbayev University, Алматы, Республика Казахстан,

<sup>3</sup>Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау,  
Республика Казахстан

## НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИПЕРАЗИНЗАМЕЩЕННОГО БИСПИДИНА НА ОСНОВЕ 1-(3-БУТОКСИПРОПИЛ)-4-ОКСОПИПЕРИДИНА

**Аннотация.** С целью поиска новых биологически активных веществ в ряду биспидина, на основе 1-(3-бутоксипропил)пиперидин-4-она синтезированы пиперазинзамещенные 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны. Реакция Манниха является удобным одностадийным методом синтеза биспидинонов. Так, одновременной конденсацией в уксусно-метанольной среде пиперидона с пароформом и 2-(пиперазин-1-ил)этиламинем синтезирован 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он. Далее, восстановлением 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она в условиях реакции Кижнера-Вольфа действием гидразингидрата в триэтиленгликоле в присутствии КОН получен соответствующий нонан с выходом 77%. Длительное кипячение (в течение 8-10 ч) 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с солянокислым гидроксиламином привело к целевому оксиму с выходом 43%. Чтобы получить пролекарство, взаимодействием оксима 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с хлористым бензоилом в абсолютном бензоле при комнатной температуре с последующей обработкой полученного гидрохлорида поташом получен его О-бензоилоксим. Состав и строение полученных соединений были подтверждены данными элементного анализа, тонкослойной хроматографии, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С.

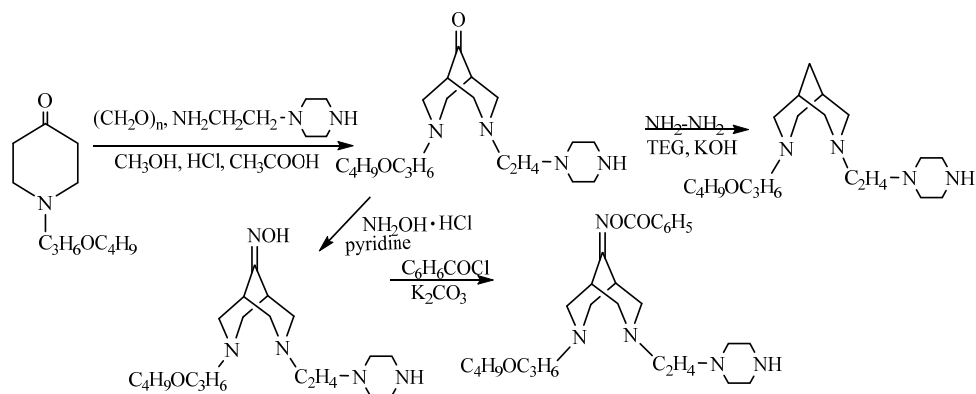
**Ключевые слова:** 1-(3-бутоксипропил)пиперидин-4-он, производные пиперазинзамещенного биспидина, ИК-спектры, спектры ЯМР, потенциальные обезболивающие средства.

**Введение.** Поиск новых синтетических заменителей лекарственных средств растительного происхождения остается одним из главенствующих направлений тонкого органического синтеза. В лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» были предприняты попытки создания средств, обладающих различными свойствами с низкой токсичностью, и в результате синтезированы производные N-алкоксиалкилпиперидин-4-она, содержащие различные заместители у атомов азота и в бициклононановом кольце [1-7], обладающие биологическими свойствами различного терапевтического действия [8-19].

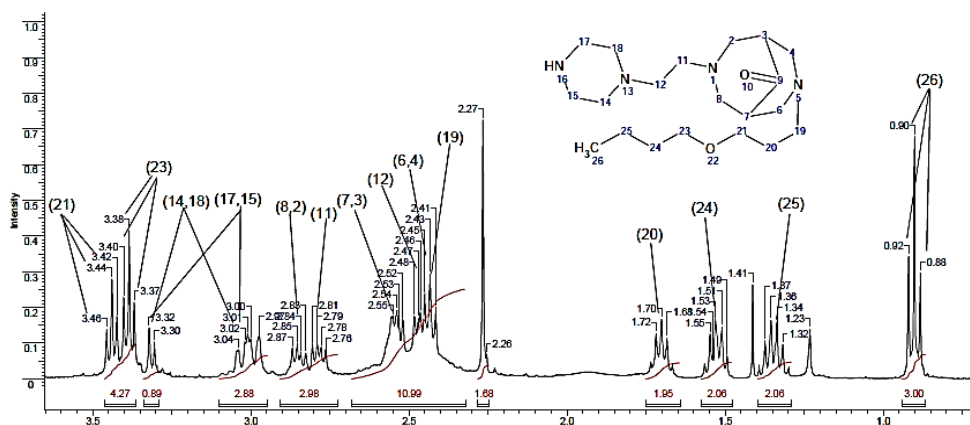


В продолжение исследований нами синтезирован пиперазинзамещенный биспидион и его производные, установлено их строение. Исходным синтоном для проведения исследований взят 1-(3-бутоксипропил)-4-оксопиперидин [20], среди его моноциклических производных обнаружены высокоэффективные местные анестетики [21].

Одновременной конденсацией Манниха 1-(3-бутоксипропил)-4-оксопиперидина с параформом и 1-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]амином, в уксусно-метанольной среде синтезирован 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-дизабацикло[3.3.1]нонан-9-он.

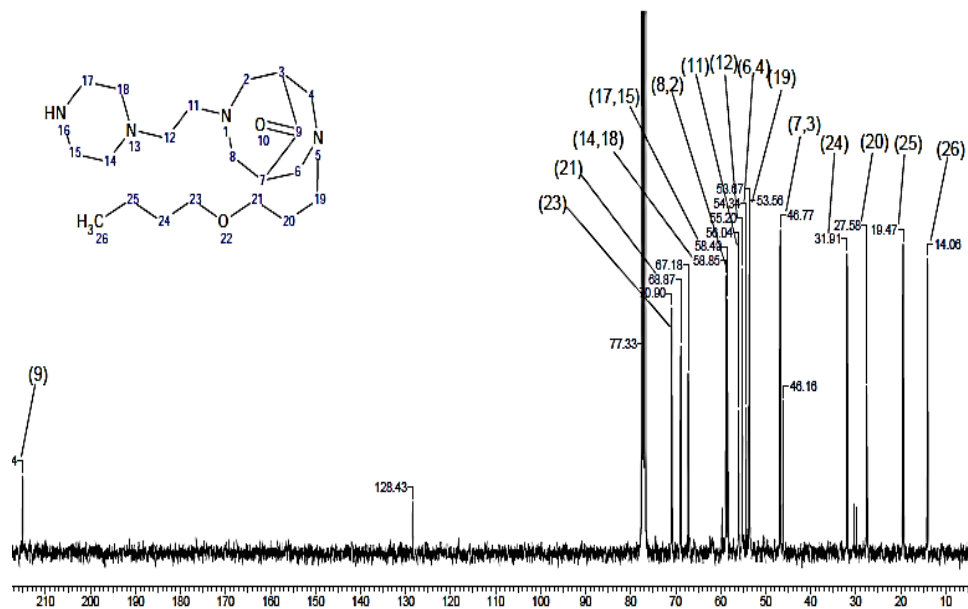


Строение 3,7-дизабацикло[3.3.1]нонан-9-она установлено на основании спектров ЯМР и ИК. Наиболее характерной полосой инфракрасного поглощения является полоса карбонильной (C=O) группы при 1738 см<sup>-1</sup>. Но наиболее информативными являются спектры ЯМР:



Спектр ПМР 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-дизабацикло[3.3.1]нонан-9-она

Протоны метильной группы при С-26 резонируют в виде триплета с центром 0,90 м.д. Метиленовым группам бутоксипропильного заместителя соответствуют сигналы при 1,36; 1,53; 1,70; 2,41; 3,38 и 3,44 м.д. Сигналы эквивалентных Н-16,17 и Н-14,18 диазагетероцикла наблюдаются при 3,00-3,04 и 3,30-3,32 м.д. В области 2,43-2,55 м.д. отмечено наложение сигналов протонов Н-4,6; Н-7,3 и Н-12. Трехпротонные сигналы в области 2,76-2,87 м.д. можно отнести к Н-2,8 (2СН-) и Н-11 (-СН<sub>2</sub>-).

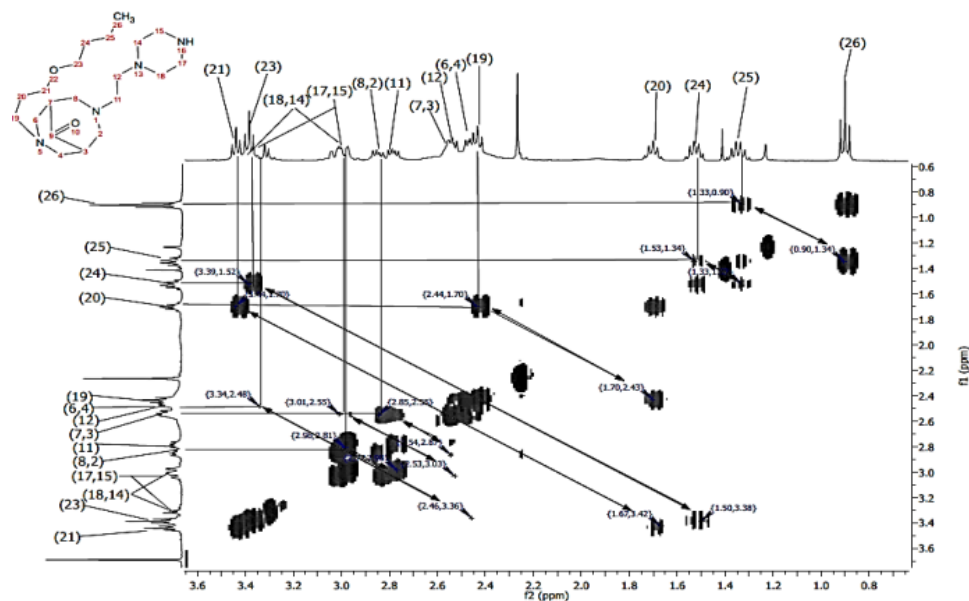


Спектр ЯМР <sup>13</sup>С

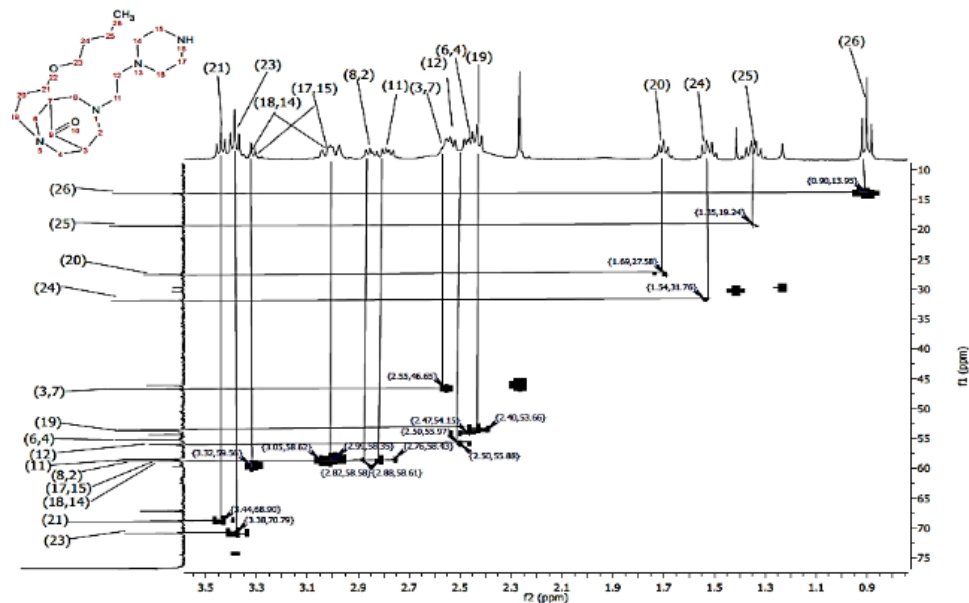
3-(3-бутокси-пропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабичкло[3.3.1]нонан-9-она

Для углеродных атомов бутоксипропильного фрагмента характерно резонирование при 14,06-31,91; 68,87 и 70,90 м.д. Сигналы симметричных С-15,17 и С-14,18 наблюдаются при 58,49 и 58,85 м.д. Эквивалентные метиленовые группы бицикла дают сигналы при 54,34 и 58,85 м.д. Сигнал метиновых С-3,7 наблюдается при 46,77 м.д. Атомы С-11, С-12 метиленовых групп резонируют при 56,04 и 55,20 м.д. соответственно. Углерод карбонильной группы (С-9) дает сигнал при 215,04 м.д.

Отнесение сигналов протонов и атомов углерода проводилось по спектрам COSY и HMQC:



COSY спектр



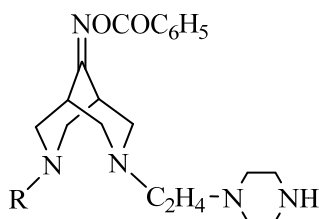
HMQC спектр

Далее, для получения потенциальных анальгетиков и/или антагонистов опиатов исчерпывающим восстановлением карбонильной группы 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабигло[3.3.1]нонан-

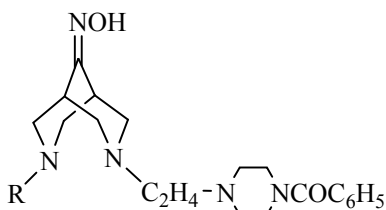
9-она в условиях реакции Кижнера-Вольфа синтезирован соответствующий бициклононан.

В рамках поиска ненаркотических анальгетиков в ряду производных биспидина изучено взаимодействие 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с солянокислым гидроксиламином. Длительное кипячение (в течение 8-10 ч) приводит к целевому оксиму с выходом 43%. При ацилировании оксима хлористым бензоилом в абсолютном бензоле с последующей обработкой полученного гидрохлорида поташом получен О-бензоилоксим 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-она.

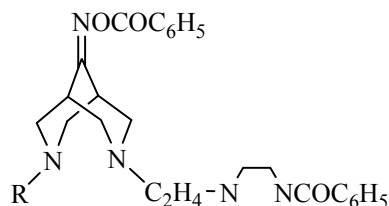
Молекула 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-кетоксима имеет два реакционных центра для атаки ацилирующего агента, при этом могут образоваться три продукта:



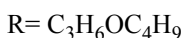
сложный эфир



амид



амидоэфир



Образование продукта полного ацилирования – амидоэфира, в используемых условиях невозможно (хлористый бензоил взят в незначительном избытке по отношению к оксиму), кроме того, данные элементного анализа и ТСХ свидетельствуют в пользу образования моноацильного производного. Полоса поглощения в ИК спектре в области  $1723\text{ см}^{-1}$  принадлежит сложноэфирному карбонилу. Однако, в спектре присутствует при  $1658\text{ см}^{-1}$  полоса небольшой интенсивности, а спектре ЯМР  $C^{13}$  – сигнал углерода при 161,47 м.д., характерные для амидной группы, т.е. в реакционной смеси в основном образуется бензойный эфир оксима с примесью продукта ацилирования по N-Нпиперазинового кольца – амид.

Таким образом, синтезирован 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он и получены его биспидин и О-бензоилоксим 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-она как потенциальные БАВ, и установлено их строение.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ход реакции и индивидуальность соединений контролируют методом ТСХ на оксиде алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» между пластинками KBr. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследуемых соединений в  $\text{CDCl}_3$  записаны на спектрометре «JNM-ECA400» фирмы JEOL с рабочей частотой на ядрах водорода 400 МГц. Внутренний стандарт - ГМДС.

**Синтез пиперазинзамещенных биспидинов.** 3-(3-Бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой деоксигенизируют 64 мл метанола под током азота. Через 30 мин вносят смесь 9 мл (0,06976 моль) 2-(пиперазин-1-ил)этиламина, 8,4 г (0,55814 моль) параформа, 3,7мл концентрированной соляной кислоты, 5,2 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивают в течение 15 мин в атмосфере азота. Затем прикалывают 14,4 г (0,06976 моль) пиперидон в 5,2 мл ледяной уксусной кислоты в 24,5 мл метанола. После 10 ч нагревания реакционной смеси при 60-65°C добавляют второй эквивалент параформа и выдерживают еще 12 ч при той же температуре. В течение всей реакции реакционная смесь продувается током азота. Растворитель упаривают, остаток растворяют в 110 мл воды. Экстракцию нейтральных продуктов осуществляют диэтиловым эфиром. Водный слой при охлаждении подщелачивают NaOH до pH 12, экстрагируют хлороформом, сушат над безводным  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель упаривают, полученный продукт очищают колоночной хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент - бензол : изопропанол - 6:1. Получают 1,5 г (60 % от теоретического) 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с  $R_f$  0,21 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент – бензол : изопропанол - 6:1).

Найдено, %: С 65,61; Н 10,40.  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$ .

Вычислено, %: С 65,53; Н 10,44; N 15,28.

ИК-спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1738 (C=O), 1112(C-O-C).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 46,77 (C-3,7); 54,34 и 58,85 (C-2,4,6,8); 215,04 (C-9); Пиперазинэтил: 58,49 (C-15,17); 58,85(C-14,18);55,20 (C-12); 56,04 (C-11). Бутоксипропил: 14,06 (C-26), 19,47 (C-25), 27,59 (C-20), 31,91 (C-24), 53,56 (C-19), 68,87 (C-21) и 70,90(C-23).

3-(3-Бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан. К смеси из 0,73 г (0,0027 моль) 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она и

0,3г (0,01035 моль гидразингидрата (99%-ный р-р) в 6 мл триэтиленгликоля при 60°C добавляют 1,44 г (0,0257 моль) КОН. Реакционную смесь нагревают до 150°C и перемешивают при этой температуре в течение 4 ч. При температуре 190-200°C отгоняют воду и избыток гидразина. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 10 мл дистиллированной воды, экстрагируют диэтиловым эфиром, сушат над безводным MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, полученный продукт очищают с помощью колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол:изопропанол- 7:1. Получают 1,5 г (77% от теоретического) 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она, в виде светло-желтого масла с R<sub>f</sub> 0,21 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент - бензол :изопропанол- 7:1).

Найдено, %: С 68,17; Н 11,33. C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O.

Вычислено, %: С 68,13; Н 11,43; N 15,89.

Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 29,76 (С-3,7); 55,06 и 61,55 (С-2,4,6,8); 31,85 (С-9); Пиперазинэтил: 62,11(С-15,17);62,49(С-14,18);54,49 (С-12); 61,55 (С-11). Бутоксипропил: 14,04 (С-26), 19,40 (С-25), 26,98 (С-20), 31,63 (С-24), 53,45 (С-19), 67,24 (С-21) и 72,66(С-23).

*Оксим 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-она.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 1,5г (0,0043 моль) 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она в 25 мл этилового спирта и 0,5 мл пиридина. При перемешивании добавляют 0,77 г (0,0110 моль) солянокислого гидроксилamina. Реакционную смесь нагревают при 85-90°C в течение 20 ч. Растворитель упаривают, а остаток растворяют в 6 мл воды, подщелачивают NaOH до pH 12, экстрагируют хлороформом, сушат MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент- бензол : изопропанол- 20:1. Получают 0,67 г (43 % от теоретического) оксима 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с R<sub>f</sub> 0,074 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент - бензол : изопропанол - 20:1).

Найдено, %: С 62,83; Н 10,04. C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.

Вычислено, %: С 62,95; Н 10,30; N 18,35.

ИК-спектр, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>: 3287 (ОН), 1668 (С=N).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 46,06 (С-3,7); 54,21 и 57,13 (С-2,4,6,8); 161,38 (С-9); Пиперазинэтил: 57,13(С-15,17); 58,39(С-14,18);55,20 (С-12); 56,04 (С-11). Бутоксипропил: 14,07 (С-26), 19,46 (С-25), 27,18 (С-20), 31,91 (С-24), 53,55 (С-19), 69,10 (С-21) и 70,85 (С-23).

*О-Бензоилоксим 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она.* Смесь 0,67 г (0,0019 моль) оксима 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она в 11 мл абсолютного бензола и 0,2 мл (0,00172 моль) хлористого бензоила кипятят 5 ч. Из реакционной смеси отгоняют растворитель, оста-

ток обрабатывают водным поташом. Водно-щелочной раствор экстрагируют хлороформом, сушат над  $MgSO_4$ . Растворитель упаривают, остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$ , элюент- бензол:изо-пропанол 7:1. Получают 3,2 г (48 % от теоретического) О-бензоилоксима 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с  $R_f$  0,46 ( $Al_2O_3$ , элюент - бензол :изопропанол- 7:1).

Найдено, %: С 65,82; Н 9,07.  $C_{27}H_{43}N_5O_3$ .

Вычислено, %: С 65,77; Н 8,92; N 14,42.

ИК-спектр,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ : 1723 (C=O сл.эфирн.), 1668 (C=N).

Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 45,81(C-3,7); 54,21 и 57,13 (C-2,4,6,8); 161,38 (C-9); Пиперазинэтил: 57,14(C-15,17); 58,42(C-14,18);54,30 (C-12); 53,82 (C-11); 164,34 (C=O). Бутоксипропил: 14,05 (C-26), 19,45 (C-25), 27,12 (C-20), 30,39 (C-24), 54,73 (C-19), 69,08 (C-21) и 70,85 (C-23). Фенил: 128,56-133,24.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Malmakova A.Ye., Ismagulova A.Zh., Dusengaliyeva M.A., Khairmullina A.A. Design of novel biologically active bispidine derivatives // Abstr. Siberian Youth Conf. «Current topics in organic chemistry». – Sheregesh, Russia, 2015. – P. 160. – Предпат. 10442 РК.

[2] Исакова Т.К., Шин С.Н., Жуманова Н.А., Жаксибаева Ж.М., Пралиев К.Д., Ю В.К., Берлин Даррел К. 7-Замещенные 3-алкоксиалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны как фармакологически активные вещества // Матер. конф. по состоянию и перспективам развития орган. химии в Республике Казахстан. – Алматы - Шымкент, 2002. – С. 155-158.

[3] Ю В.К., Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Фомичева Е.Е. N-алкоксиалкилпиперидин-содержащие полициклы // Наука и технология в XXI веке: тр. II Междунар. конф. – Ташкент, 2003. – С. 181-183.

[4] Малмакова А.Е., Исмагулова А.Ж., Дюсенгалиева М.А., Хайырмуллина А.А. Новые синтоны потенциальных неопиатных анальгетиков и антагонистов опиатов // Мат. XVI Междунар. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2015. – С. 152-154.

[5] Малмакова А.Е., Исакова Т.К., Пралиев К.Д. Синтез новых диазабициклических соединений // Хим. журн. Казахстана. – 2015. – № 2. – С. 315-320.

[6] Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Тогызбаева Н.А., Малмакова А.Е. Направленная модификация биспидинового скелета для придания ей свойств неопиатного анальгетика или антагониста опиатов // III Междунар. конф. «Химия гетероциклических соединений», посвященная 95-летию со дня рождения профессора А.Н. Коста. – М., 2010. – У-48.

[7] Исакова Т.К., Шин С.Н., Жуманова Н.А., Жаксибаева Ж.М., Пралиев К.Д., Ю В.К., Берлин К.Д. 7-Замещенные 3-алкоксиалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны как фармакологически активные вещества // Труды Междунар. конф. «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике», посв. 90-летию И.Н. Азербайбаева. – Шымкент, 2002. – С. 155-158.

[8] Патент на полезную модель № 1731. Комплекс О-бензоилоксима 3-(3-этоксипропил)-7-циклопропанметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана с  $\beta$ -циклодекстрином, обладающий местноанестезирующей активностью и промежуточные продукты его получения // Пралиев К.Д., Пичхадзе Г.М., Исакова Т.К., Малмакова А.Е., Раимкулова К.Б., Кадырова Д.М., Смагулова Г.С., бюл. №12, 30.09.2016, 6 с.

[9] Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Жаксибаева Ж.М., Кемельбеков У.С., Моисеева Л.М., Лукьянова М.С., Колтунова А.А. Новые азабициклические аналоги ненаркотических анальгетиков и/или антагонистов опиатов // Хим. журн. Казахстана. – 2007. – № 2. – С. 98-106.

[10] Предпатент 11198 РК. 3-(2-Этоксипропил)-7-(2-этилморфолил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан и его полупродукт / Жаксибаева Ж.М., Исакова Т.К., Пралиев К.Д., Ю В.К., Шин С.Н., Берлин К.Д.; опубл. 15.02.2002. Бюл. № 2. – С. 5.

[11] Praliev K.D., Iskakova T.K., Baktybaeva L.K., Malmakova A.E. Synthesis and myelostimulatory activity of a number of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // Pharm. Chem. J. – 2015. – Vol. 49, N 5. – P. 292-295, IF 0,373.

[12] Исакакова Т.К. Некоторые аспекты взаимосвязи химической структуры и фармакологической активности // Изв. НТО «Кахак». – 2006. – № 2. – С. 31-35.

[13] Пралиев К.Д., Ю В.К., Исакакова Т.К., Исмагулова Н.А., Клепикова С.Г., Берлин К.Д. Синтез, структура и фармакологическая активность некоторых 3-(2-этоксипропил)-3,7-дизабидицикло[3.3.1]нонанов // Химия природных и синтетических биологически активных соединений: сб. научн. тр. Института химических наук. – Алматы, 2001. – Т. 76. – С. 157-164.

[14] Инновационный патент №24872 РК / Антимикробное и противотуберкулезное средство / Пралиев К.Д., Исакакова Т.К., Тоғызбаева Н.А., Рустембеков Ж.И., Ахматуллина Н.Б., Бисмильда В.Л.; опубл. бюл. №11, 2011.

[15] Malmakova A.E., TolisbaevYe.B., Togyzbaeva N.A., Iskakova T.K., Praliyev K.D. Search for novel potencialanalgetics in a number of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane // IV International Conference «Innovative Ideas And Technologies-2011», Almaty. – P. 329-330.

[16] Praliev K.D., Iskakova T.K., MalmakovaA.Ye., Baktybaeva L.K., Ibraeva S.S., Seilkhanov T.M. Search for novel immunostimulators in the number of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // 4th International Conference of Young Scientists “Chemistry Today - 2014” (ICYS-2014). August 18–22, 2014, Yerevan, Armenia. (P.52). – P. 211-213.

[17] Инновационный патент №24873 РК. Комплекс пропионового эфира 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-дизабидицикло[3.3.1]нонан-9-олсβ-циклодекстрином в качестве антимикробного и противотуберкулезного средства / Пралиев К.Д., Исакакова Т.К., Тоғызбаева Н.А., Рустембеков Ж.И., Ахматуллина Н.Б., Бисмильда В.Л.; опубл. бюл. №11, 2011.

[18] Praliyev K.D., Iskakova T.K., Bismilda V.L., Togyzbayeva N.A., MalmakovaA.Ye., Ibraeva S.S., Seilkhanov T.M. Synthesis, structure and antibacterial activity of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // Химический журнал Казахстана. – 2014. – № 2. – С. 151-158.

[19] Малеат 3,7-ди(2-этоксипропил)-3,7-дизабидицикло-[3.3.1]нонана, обладающий местноанестезирующей и противовоспалительной активностью, и полупродукт его получения / Пралиев К.Д., Исакакова Т.К., Исмагулова Н.А., Ю В.К., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубл. 16.07.01, Бюл. №7. – 5 с.

[20] Ю В.К., Фомичева Е.Е., Босяков Ю.Г., Сигитов Р.М. Синтез и пространственное строение стереоизомерных 1-(3-н.-бутоксипропил)-3-метил-4-фенилэтинил-4-гидроксипиперидинов // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 1994. – № 3. – С. 70-75.

[21] Патент СССР N 1833617. (Патент РК № 2106). Гидрохлорид 1-(3-н.-бутоксипропил)-4-бензоилоксипиперидина, обладающий местноанестезирующей активностью // Пралиев К.Д., Ю В.К., Баймолдина С.М., Фомичева Е.Е., Пичхадзе Г.М., Кадырова Д.М., Шин С.Н., Зверькова Е.Е. Опубл. 13.10.92. Бюлл. изобр. № 1.

[22] Предпатент РК. № 3178. Гидрохлорид 1-(3-н.-бутоксипропил)-4-этинил-4-бензоилоксипиперидина, обладающий местноанестезирующей активностью // Ю В.К., Фомичева Е.Е., Пралиев К.Д., Босяков Ю.Г., Абдрахманов А.А., Шин С.Н. Опубл. 15.03.96. Бюлл. изобр. №2.

## REFERENCES

[1] Malmakova A.Ye., Ismagulova A.Zh., Dusengaliyeva M.A., Khairmullina A.A. Design of novel biologically active bispidine derivatives // Abstr. Siberian Youth Conf. «Current topics in organic chemistry». Sheregesh, Russia, 2015. P. 160. Predpat. 10442 RK.

[2] Iskakova T.K., Shin S.N., Zhumanova N.A., Zhaksibaeva Zh.M., Praliev K.D., Ju V.K., Berlin Darrel K. 7-Zameshennye 3-alkoksialkil-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonany kak farmakologicheski aktivnye veshchestva // Mater. konf. po sostojaniyu i perspektivam razvitiya organ. himii v Respublike Kazahstan. Almaty - Shymkent, 2002. P. 155-158.



- [3] Ju V.K., Praliev K.D., Iskakova T.K., Fomicheva E.E. N-alkoksialkilpiperidinsoderzhashhie policikly // Nauka i tehnologija v HHI veke: tr. II Mezhdunar. konf. Tashkent, 2003. P. 181-183.
- [4] Malmakova A.E., Ismagulova A.Zh., Djusengaliev M.A., Hajrymullina A.A. Novye sintony potencial'nyh neopiatnyh anal'getikov i antagonistov opiatov // Mat. XVI Mezhdunar. nauchno-prakt. konf. studentov i molodyh uchenyh im. L.P. Kuljova «Himija i himicheskaja tehnologija v XXI veke». Tomsk, 2015. P. 152-154.
- [5] Malmakova A.E., Iskakova T.K., Praliev K.D. Sintez novyh diazabiciklicheskih soedinenij // Him. zhurn. Kazahstana. 2015. N 2. P. 315-320.
- [6] Praliev K.D., Iskakova T.K., Togyzbaeva N.A., Malmakova A.E. Napravlennaja modifikacija bispidinovogo skeleta dlja pridaniya ej svojstv neopiatnogo anal'getika ili antagonista opiatov // III Mezhdunar. konf. «Himija geterociklicheskih soedinenij», posvjashhennaja 95-letiju so dnja rozhdenija professora A.N. Kosta. M., 2010. U-48.
- [7] Iskakova T.K., Shin S.N., Zhumanova N.A., Zhaksibaeva Zh.M., Praliev K.D., Ju V.K., Berlin K.D. 7-Zameshennye 3-alkoksialkil-3,7-diazabiciklo[3.3.1]nonany kak farmakologicheski aktivnye veshhestva // Trudy Mezhdunar. konf. «Sostojanie i perspektivy razvitija organicheskoy himii v Respublike», posv. 90-letiju I.N. Azerbaeva. Shymkent, 2002. P. 155-158.
- [8] Patent na poleznuju model' № 1731. Kompleks O-benzoiloksima 3-(3-jetoksipropil)-7-ciklopropanmetil-3,7-diazabiciklo[3.3.1]nonana c  $\beta$ -ciklodekstrinom, obladajushhij mestnoanestezi-rujushhej aktivnost'ju i promezhutochnye produkty ego poluchenija // Praliev K.D., Pichhadze G.M., Iskakova T.K., Malmakova A.E., Raimkulova K.B., Kadyrova D.M., Smagulova G.S., bjul. №12, 30.09.2016, 6 p.
- [9] Praliev K.D., Iskakova T.K., Zhaksibaeva Zh.M., Kemel'bekov U.S., Moiseeva L.M., Luk'janova M.S., Koltunova A.A. Novye azabiciklicheskie analogi nenarkoticheskikh anal'getikov i/ili antagonistov opiatov // Him. zhurn. Kazahstana. 2007. N 2. P. 98-106.
- [10] Predpatent 11198 RK. 3-(2-Jetoksijetil)-7-(2-jetilmorfolil)-3,7-diazabiciklo[3.3.1]nonan i ego poluprodukt / Zhaksibaeva Zh.M., Iskakova T.K., Praliev K.D., Ju V.K., Shin S.N., Berlin K.D.; opubl. 15.02.2002. Bjul. № 2. P. 5.
- [11] Praliev K.D., Iskakova T.K., Baktybaeva L.K., Malmakova A.E. Synthesis and myelostimulatory activity of a number of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // Pharm. Chem. J. 2015. Vol. 49, N 5. P. 292-295, IF 0,373.
- [12] Iskakova T.K. Nekotorye aspekty vzaimosvjazi himicheskoy struktury i farmakologicheskoy aktivnosti // Izv. NTO «Kahak». 2006. N 2. P. 31-35.
- [13] Praliev K.D., Ju V.K., Iskakova T.K., Ismagulova N.A., Klepikova S.G., Berlin K.D. Sintez, struktura i farmakologicheskaja aktivnost' nekotoryh 3-(2-jetoksijetil)-3,7-diazabiciklo[3.3.1]nonanov // Himija prirodnyh i sinteticheskikh biologicheskikh aktivnyh soedinenij: sb. nauchn. tr. Instituta himicheskikh nauk. Almaty, 2001. Vol. 76. P. 157-164.
- [14] Innovacionnyj patent №24872 RK / Antimikrobnoe i protivotuberkuleznoe sredstvo / Praliev K.D., Iskakova T.K., Toryzbaeva N.A., Rustembekov Zh.I., Ahmatullina N.B., Bismil'da V.L.; opubl. bjul. №11, 2011.
- [15] Malmakova A.E., TolisbaevYe.B., Togyzbaeva N.A., Iskakova T.K., Praliyev K.D. Search for novel potencialanalgetics in a number of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane // IV International Conference «Innovative Ideas And Technologies-2011», Almaty. P. 329-330.
- [16] Praliev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.Ye., Baktybaeva L.K., Ibraeva S.S., Seil-khanov T.M. Search for novel immunostimulators in the number of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // 4th International Conference of Young Scientists "Chemistry Today - 2014" (ICYS-2014). August 18–22, 2014, Yerevan, Armenia. (P.52). P. 211-213.
- [17] Innovacionnyj patent №24873 RK. Kompleks propionovogo jefira 3-(3-izopropoksipropil)-7-(2-morfolinojetil)-3,7-diazabiciklo[3.3.1]nonan-9-ols $\beta$ -ciklodekstrinom v kachestve antimikrobnogo i protivotuberkuleznogo sredstva / Praliev K.D., Iskakova T.K., Toryzbaeva N.A., Rustembekov Zh.I., Ahmatullina N.B., Bismil'da V.L.; opubl. bjul. №11, 2011.

[18] Praliyev K.D., Iskakova T.K., Bismilda V.L., Togyzbayeva N.A., Malmakova A.Ye., Ibrayeva S.S., Seilkhanov T.M. Synthesis, structure and antibacterial activity of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2014. N 2. P. 151-158.

[19] Maleat 3,7-di(2-jetoksijetil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonana, obladajushhij mestnoanestezirujushhej i protivoaritmicheskoy aktivnost'ju, i poluprodukt ego poluchenija / Praliyev K.D., Iskakova T.K., Ismagulova N.A., Ju V.K., Shin S.N., Baktybaeva L.A., Berlin K.D.; opubl. 16.07.01, Bjul. №7. 5 p.

[20] Ju V.K., Fomicheva E.E., Bosjakov Ju.G., Sigitov R.M. Sintez iprostranstvennoe stroenie stereoizomernyh 1-(3-n.-butoksipropil)-3- metil-4-feniljetinil-4-gidroksipiperidinov // Izv. NAN RK. Ser. him. 1994. N 3. P. 70-75.

[21] Patent SSSR N 1833617. (Patent RK № 2106). Gidrohlorid 1-(3-n.-butoksipropil)-4-benzoiloksipiperidina, obladajushhij mestnoanestezirujushhej aktivnost'ju // Praliyev K.D., Ju V.K., Bajmoldina S.M., Fomicheva E.E., Pichhadze G.M., Kadyrova D.M., Shin S.N., Zver'kova E.E. Opubl. 13.10.92. Bjull. izobr. № 1.

[22] Predpatent RK. № 3178. Gidrohlorid 1-(3-n.-butoksipropil)-4-jetinil-4-benzoilok-sipiperidina, obladajushhij mestnoanestezirujushhej aktivnost'ju // Ju V.K., Fomicheva E.E., Praliyev K.D., Bosjakov Ju.G., Abdrahmanov A.A., Shin S.N. Opubl. 15.03.96. Bjull. izobr. №2.

## Резюме

*А. Е. Малмакова, В. К. Ю,  
К. Д. Пралиев, Т. К. Искакова, Т. М. Сейлханов*

### 1-(3-БУТОКСИПРОПИЛ)ПИПЕРИДИН-4-ОН ПИПЕРАЗИН ОРЫНБАСҚАН БИСПИДИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТОНЫ РЕТІНДЕ

Биспидин қатарынан жаңа биологиялық белсенді заттарды іздестіру мақсатында 1-(3-бутоксипропил)пиперидин-4-он негізінде пиперазин орынбасқан 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонандар синтезделді. Манних реакциясы - биспидинондардың синтезі үшін ыңғайлы бір сатылы әдіс. Осылайша, сірке-метанол ортада пиперидонның параформ мен 2-(пиперазин-1-ил)этиламинмен конденсациялау арқылы 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он синтезделді. Әрі қарай, Кижнер-Вольф реакциясы жағдайында 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онды КОН қатысында триэтиленгликольдегі гидразин гидрат әсерімен тотықсыздандыру арқылы 77% шығыммен сәйкес нонан алынды. 3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онды тұз қышқылды гидроксилламинмен ұзақ уақыт қыздыру (8-10 сағат) 43% шығымды мақсатты оксимге әкелді. Дәрілік зат алу үшін, бөлме температурасында 3-(3-бутоксипропил)-7-[(2-(пиперазин-1-ил)этил)]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он оксимін абсолютті бензолда бензоил хлоридімен әрекеттестіріп, алынған гидрохлоридті калиймен өңдеуден кейін оның О-бензоилоксимі алынды. Алынған қосылыстардың құрамы мен құрылысы элементтік сараптама, жұқа қабатты хроматография, ИҚ және <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопиялары көмегімен расталды.

**Түйін сөздер:** 1-(3-бутоксипропил)пиперидин-4-он, пиперазин орын басқан биспидин туындылары, ИК-спектрлері, ЯМР-спектрлері, потенциалды жансыздандырғыштар.

---

---

### Summary

*A. Ye. Malmakova, V. K. Yu,  
K. D. Praliyev, T. K. Iskakova, T. M. Seilkhanov*

#### 1-(3-BUTOXYPROPYL) PIPERIDIN-4-ONE AS A SYNTHONE OF PIPERASINE-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF BISPIDINE

To search for novel biologically active compounds of a bispidine family, piperazine-substituted 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes based on 1-(3-butoxypropyl)piperidin-4-one had been synthesized. Mannich reaction is a convenient one-step method for the synthesis of bispidinones. Thus, 3-(3-butoxypropyl)-7-[(2-(piperazin-1-yl)ethyl)]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one was synthesized via simultaneous condensation of piperidone with paraform and 2-(piperazin-1-yl)ethylamine in acetic-methanol medium. Further, the corresponding nonane was obtained with a yield of 77% via reduction of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one by the action of hydrazine hydrate in triethylene glycol in the presence of KOH under the conditions of the Wolff-Kishner reaction. Prolonged boiling (for 8-10 hours) of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one with hydroxylamine hydrochloride led to the target oxime with a yield of 43%. To obtain a prodrug, by reacting the oxime 3-(3-butoxypropyl)-7-[(2-(piperazin-1-yl)ethyl)]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one with benzoyl chloride in absolute benzene at room temperature, followed by processing the resulting hydrochloride with potash, its O-benzoyloxime was obtained. The composition and structure of synthesized compounds were confirmed by data of elemental analysis, thin layer chromatography, IR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies.

**Key words:** 1-(3-butoxypropyl)piperidin-4-one, piperazine-substituted bispidine derivatives, IR spectra, NMR spectra, potential pain substances.

К. Д. ПРАЛИЕВ<sup>1</sup>, Р. А. ОМАРОВА<sup>2</sup>, А. К. БОШКАЕВА<sup>2</sup>,  
Н. Ж. ДЮСЕНОВА<sup>2</sup>, Ф. А. БЕКЕЖАНОВА<sup>2</sup>, Г. С. АХМЕТОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан  
<sup>2</sup>НАО «Казахский национальный медицинский университет», Алматы, Республика Казахстан

## АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

**Аннотация.** Для исследований взяты модели 8 химических соединений производных пиперидина, для которых рассчитаны пространственные, электронные и энергетические характеристики с помощью программы HyperChem тремя полуэмпирическими методами AM1, PM3, RM1. Произведенный расчет энергетических характеристик модельных соединений производных пиперидина позволил установить их термодинамическую стабильность. Расчеты зарядовых характеристик производных пиперидина показали, что все соединения имеют один нуклеофильный реакционный центр, представляющий собой кислород в радикале бензоила. Анализ индексов реакционной способности позволил определить, что химическая стабильность соединений, производных пиперидина, зависит напрямую от величины энергетической щели ВЗМО–НСМО; все исследованные модельные структуры являются нуклеофилами и жесткими по своей природе; склонны к растворимости в протопфильных растворителях. Анализ рассчитанных энтальпий образования модельных молекул показывает, что наиболее термодинамически устойчивыми являются два соединения.

**Ключевые слова:** производные пиперидина, HyperChem, реакционная способность, зарядовые характеристики, термодинамическая устойчивость.

**Введение.** Квантовая химия представляет собой раздел теоретической химии, рассматривающий строение и свойства химических соединений на основе методов квантовой механики. Квантово–химические исследования дают достоверное описание реакционной способности соединений, позволяют определить устойчивость химической структуры и тип образующей его реакции.

Отличительной особенностью компьютерных программ квантовой химии является то, что с их помощью возможно изучение свойств не только реальных, но и гипотетических молекул или их комплексов, что очень удобно для прогнозирования свойств новых молекул или их взаимодействия с различными структурами (в том числе, и биологическими).

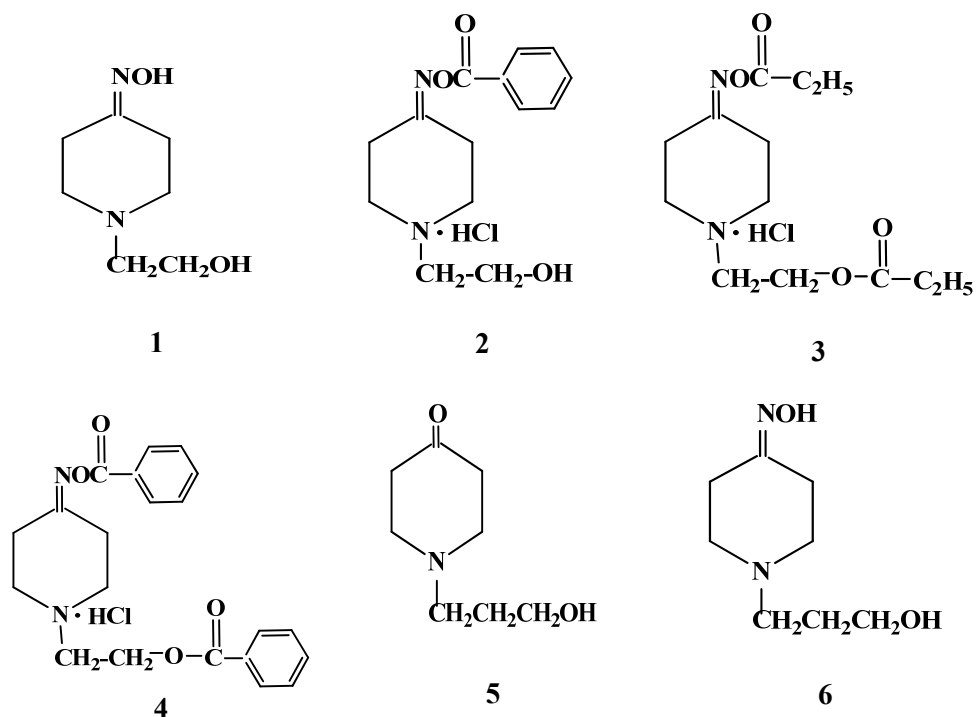
В настоящее время используются теоретические компьютерные программы, прогнозирующие особенности химического, электронного и геометрического строения новых соединений. В нашем понимании данные исследования вносят существенный вклад в развитие теоретических направлений моделирования новых соединений. Это позволит определить доказательные моменты на небольшом количестве смоделированных соединений, что, в свою очередь, внесет определенный теоретический вклад

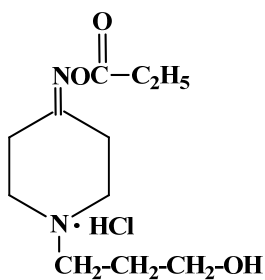
в химию производных новых соединений и значительно сократить экономические затраты на получение новых лекарственных препаратов.

Химические и биологические свойства физиологически активных веществ в значительной степени зависят от их структурных свойств, и практически во всех биохимических процессах, характер взаимодействия и структура образующихся продуктов определяются пространственным строением. В решении подобных проблем современные методы компьютерной химии – молекулярная механика и квантово-химический анализ, приобретают первостепенное значение, поскольку позволяют вычислять многие физико-химические характеристики молекул: длины связей, валентные и диэдральные углы и определять конформационный состав, теплоты и энергии образования и растворения, заряды на атомах и реакционную способность.

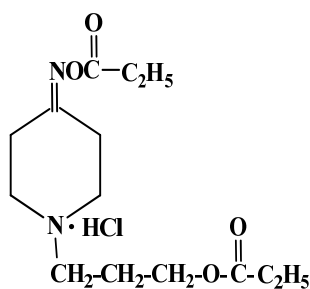
Очевидно, что квантово-химические исследования позволяют всесторонне оценить химические свойства рассматриваемой структуры, и внести свою посильную лепту в проведение виртуального скрининга при создании соединения-лидера.

В качестве объектов исследования взят ряд нижеследующих производных пиперидинов, в частности, кетоксимпиперидинов [1, 2]:

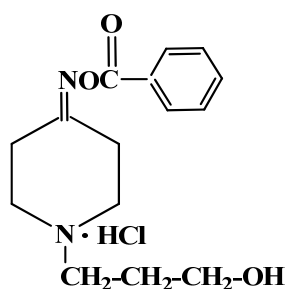




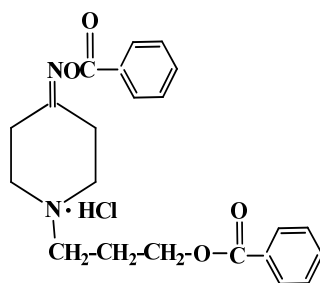
7



8



9



10

Целью исследования является анализ молекулярных моделей химических соединений производных пиперидина с помощью методов квантовой химии.

**Материалы и методы исследования.** Компьютерные исследования свойств производились с помощью программ HyperChem. HyperChem – комплексный программный продукт, разработанный для задач квантово-механического моделирования атомных структур. Он включает в себя программы, реализующие методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики и может производить вычисления электронных и пространственных характеристик структуры химического соединения при помощи следующих интегрированных методов расчета: методы силовых полей; полуэмпирические методы; неэмпирические методы расчета и методы функционала плотности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При помощи программы HyperChem (версия 8.0.8) рассчитаны пространственные характеристики для 10 моделей химических структур производных пиперидина. Для расчетов использованы полуэмпирические методы AM1, PM3, RM1. Метод AM1 представляет группу методов самосогласованного поля. С его помощью проводят расчеты для органических

молекул, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы. Метод позволяет рассчитывать электронную структуру, оптимизировать геометрию, рассчитывать полную энергию и теплоту образования [3]. Метод РМЗ является модифицированным методом АМ1, отличаясь только величинами параметров. Параметры для РМЗ получены сравнением большого числа и вида экспериментов с результатами расчетов. Нековалентные взаимодействия оказывают меньший расталкивающий эффект в методе РМЗ, чем в АМ1, так как РМЗ первоначально разрабатывался для расчета органических молекул [4]. Метод РМ1 идентичен методу АМ1, его работа улучшена за счет обновленных и лучше подобранных параметров. В большинстве случаев РМ1 дает лучшие результаты для органических соединений и биомолекул по сравнению с методами АМ1 и РМЗ. Метод РМ1 является репараметризованным методом АМ1 для 10 элементов: H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, I [5-7].

Точность метода РМ1 по сравнению с методами АМ1 и РМЗ приведена в таблице 1.

Таблица 1– Сравнительная характеристика точности методов АМ1, РМЗ РМ1

Атомы	Средняя ошибка			
	АМ1	РМЗ	РМ1	Количество соединений
<b>С, Н, N, О</b>				
Теплоты образования (ккал/моль)	9,06	5,98	5,04	986
Дипольные моменты (Д)	0,26	0,29	0,23	59
Потенциалы ионизации (эВ)	0,48	0,55	0,42	102
Валентные углы (°)	0,027	0,023	0,020	618
Длины связей (Å)	6,06	7,33	7,05	737
<b>P, S</b>				
Теплоты образования (ккал/моль)	12,60	14,64	7,40	167
Дипольные моменты (Д)	0,74	0,56	0,49	16
Потенциалы ионизации (эВ)	0,52	0,47	0,42	38
Валентные углы (°)	0,069	0,061	0,050	84
Длины связей (Å)	6,75	6,39	7,77	72
<b>F, Cl, Br, I</b>				
Теплоты образования (ккал/моль)	16,71	10,62	7,12	327
Дипольные моменты (Д)	0,37	0,43	0,42	52
Потенциалы ионизации (эВ)	0,77	0,59	0,49	92
Валентные углы (°)	0,051	0,038	0,039	202
Длины связей (Å)	3,94	4,88	4,43	101

Методами AM1, PM3, RM1 для 10 модельных молекул производных пиперидина были рассчитаны пространственное строение, с целью выбора наиболее оптимального метода для дальнейших расчетов.

Проведено сравнение рассчитанных указанными методами длин связей C=O, C–H, C=C ( $sp^2$ -гибридизация атома углерода) и C–N. Данные виды связей являются основными между атомами в пиперидиновом цикле, и присутствуют во всех соединениях выборки. Выбор данных соединений для расчета пространственной структуры обусловлен необходимостью анализа расчетов при влиянии на них большого числа разнообразных заместителей и других типов связей. Полученные данные сравнивались с экспериментальными данными [8, 9] и представлены в таблицах 2 и 3.

Проведено сравнение расчетов с экспериментальными данными. C=C (двойная углеродная связь, расположенная в бензольном кольце; экспериментальное значение длины связи – 1,395 Å), была рассчитана достаточно точно всеми методами, с отклонением в пределах от –0,005 до +0,005. Связь C=O (двойная связь углерод–кислород, является компонентом карбоксильной группы; экспериментальное значение длины связи – 1,215 Å) наиболее точно была рассчитана методом PM3 (расчеты методом AM 1 – отклонение в пределах от +0,01 до +0,02; расчеты PM3 – отклонение в пределах от –0,002 до 0,001; расчеты RM1 – отклонение в пределах от –0,002 до +0,001). Связь C–N (входит в гетероцикл пиперидина, экспериментальное значение длины связи – 1,47 Å) была рассчитана с одинаковой точностью как методом PM3, так и методом RM1 (отклонение в пределах от +0,005 до +0,025). Метод AM1 дает отклонение в пределах от –0,02 до –0,025, потому является самым неточным. Связь C–C (имеется как в гетероциклах и выступает в роли связующего звена с другими радикалами, экспериментальное значение длины связи – 1,54 Å) (расчеты методом AM 1 – отклонение в пределах от –0,045 до +0,005; расчеты PM3 – отклонение в пределах от –0,004 до –0,015; расчеты RM1 – отклонение в пределах от –0,055 до –0,015).

По результатам сравнения, наиболее приближенными к экспериментальным данным (по значениям связей C=O, C–C, C=C) оказались данные, полученные методом PM3 и именно он выбран для дальнейших исследований. Для выбора наиболее энергетически устойчивых структур проведено сравнение рассчитанных полуэмпирическим методом PM3 энтальпий образования модельных производных пиперидина. Энтальпия образования отображает количество энергии процесса образования сложного вещества из простых веществ. Энтальпия – это характеристика, отображающая количество внутренней энергии системы (молекулы), которая обеспечивает устойчивость молекулы как структуры.

По расчетным данным энтальпий образования из 10 модельных молекул производных пиперидина наиболее устойчивыми являются 2 соединения:

– {1–[2–(пропаноилокси)–этил]–пиперидин–4–илиден} аминпропаноат (№3) – содержит 1 карбоксильную группу и 1 аминпропаноил–радикал;



Таблица 2 – Длины связей C=C и C=O в модельных молекулах пиперидина и его производных, А

Название соединения	AM I	PM 3	RM I	AM I	PM 3	RM I
	Длина связи C=C	Длина связи C=C	Длина связи C=C	Длина связи C=O	Длина связи C=O	Длина связи C=O
[1-(2-гидроксиэтил)пиперидин-4-илден]аминобензоат (№2)	1,4017 (14-15)	1,3996 (14-15)	1,3832 (14-15)	1,229 (14-15)	1,216 (14-15)	1,2157 (12-13)
	1,3956 (16-17)	1,3916 (16-17)	1,3816 (16-17)	1,215 (эксп.)	1,215 (эксп.)	1,215 (эксп.)
	1,3946 (18-19)	1,3891 (18-19)	1,3814 (18-19)			
	1,395 (эксп.)	1,395 (эксп.)	1,395 (эксп.)			
	1,3947 (25-26)	1,3905 (25-26)	1,3905 (25-26)			
	1,3939 (27-28)	1,3892 (27-28)	1,3892 (27-28)			
(1-[3-бензоилоксипропил]-пиперидин-4-илден)-аминобензоат (№10)	1,3998 (23-24)	1,3958 (23-24)	1,3958 (23-24)	1,2269 (12-13)	1,2162 (12-13)	1,216 (12-13)
	1,4023 (15-16)	1,399 (15-16)	1,3827 (15-16)	1,2312 (21-22)	1,2141 (21-22)	1,2148 (21-22)
	1,3956 (17-18)	1,3915 (17-18)	1,3817 (17-18)	1,215 (эксп.)	1,215 (эксп.)	1,215 (эксп.)
	1,3952 (19-20)	1,3895 (19-20)	1,3815 (19-20)			
	1,395 (эксп.)	1,395 (эксп.)	1,395 (эксп.)			

Таблица 3 – Длины связей C-N и C=C в модельных молекулах пиперидина и его производных, А

Название соединения	AM I	PM 3	RM I	AM I	PM 3	RM I
	Длина связи C-N	Длина связи C-N	Длина связи C-N	Длина связи C-C	Длина связи C-C	Длина связи C-C
[1-(2-гидроксиэтил)пиперидин-4-илден]аминобензоат (№2)	1,4482 (3-4)	1,4842 (3-4)	1,4775 (3-4)	1,5057 (1-2)	1,5046 (1-2)	1,4909 (1-2)
	1,4489 (4-5)	1,4841 (4-5)	1,4778 (4-5)	1,5312 (2-3)	1,5274 (2-3)	1,5220 (2-3)
	1,4439 (4-7)	1,4845 (4-7)	1,4777 (4-7)	1,5007 (1-6)	1,499 (1-6)	1,4835 (1-6)
	1,47 (эксп.)	1,47 (эксп.)	1,47 (эксп.)	1,5307 (5-6)	1,5282 (5-6)	1,5225 (5-6)
				1,4678 (12-14)	1,54 (эксп.)	1,54 (эксп.)
				1,525 (5-6)		
(1-[3-бензоилоксипропил]-пиперидин-4-илден)-аминобензоат (№10)	1,4486 (4-5)	1,4834 (4-5)	1,4777 (4-5)	1,5012 (1-6)	1,499 (1-6)	1,5211 (5-6)
	1,4475 (3-4)	1,4842 (3-4)	1,4875 (3-4)	1,5062 (1-2)	1,5045 (1-2)	1,4827 (1-6)
	1,4488 (4-7)	1,486 (4-7)	1,4824 (4-7)	1,5288 (2-3)	1,5224 (2-3)	1,488 (1-2)
	1,47 (эксп.)	1,47 (эксп.)	1,47 (эксп.)	1,468 (12-15)	1,4823 (12-15)	1,5224 (2-3)
				1,5301 (7-8)	1,5276 (7-8)	1,4585 (12-15)
				1,5167 (8-9)	1,5242 (8-9)	1,5207 (7-8)
			1,54 (эксп.)	1,54 (эксп.)	1,5193 (8-9)	
					1,54 (эксп.)	

– {1-[3-(пропаноилокси)–пропил]–пиперидин–4–илиден} аминопропаноат (№8) – содержит 1 пропаноил–радикал и 1 аминопропаноил–радикал;

Для этих двух наиболее устойчивых модельных производных пиперидина, после оптимизации методом РМ3, были получены пространственные структуры с нумерацией и расположением атомов, представленные на рисунках 1, 2.

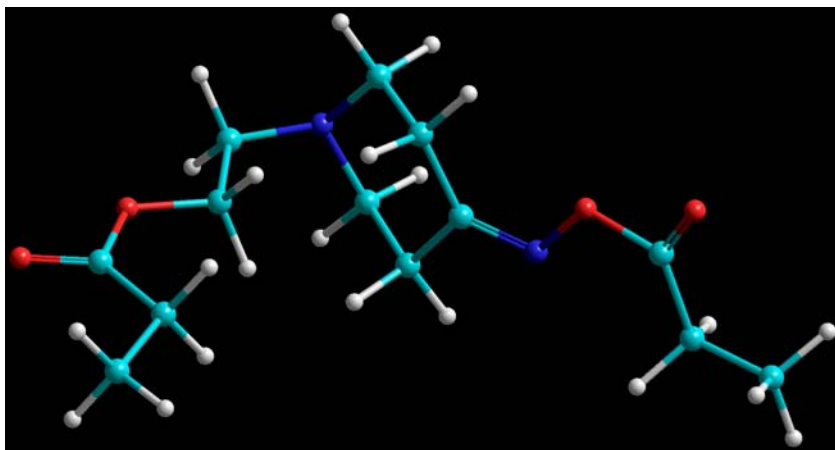


Рисунок 1 – {1-[2-(пропаноилокси)–этил]–пиперидин–4–илиден} аминопропаноат (№3)

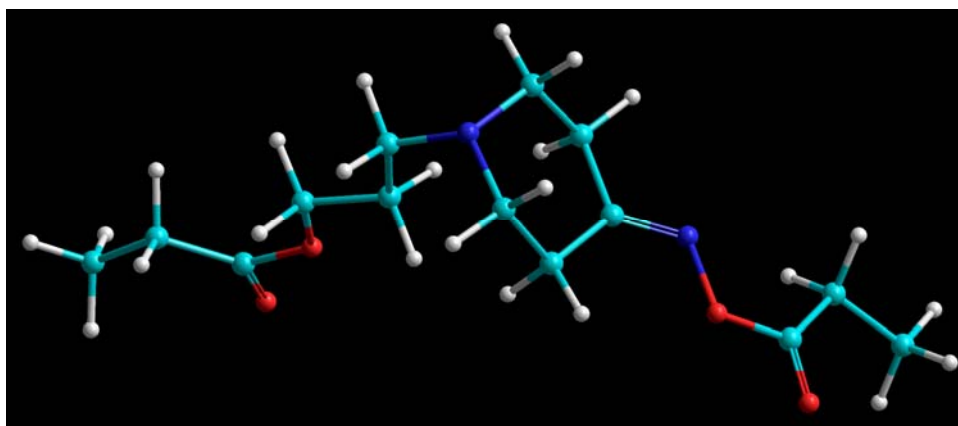


Рисунок 2 – {1-[3-(пропаноилокси)–пропил]–пиперидин–4–илиден} аминопропаноат (№8)

Далее произведен расчет значений энергетической щели ВЗМО–НСМО (разница между их энергиями), результаты расчетов представлены в таблице 4. На основе полученных расчетов, можно сделать вывод, что модельное соединение №3 имеет отрицательное значение НСМО, что определяет его в качестве нуклеофила, что является подтверждением вывода, сделанного

ранее на основании анализа зарядовых характеристик. Касательно соединения №8 можно утверждать, что он будет выступать в роли электрофила, что объясняется отсутствием в его строении бензоил–радикала, либо «компенсатора» в виде дополнительного атома азота (как в случае с соединением №3), способствующего смещению электронной плотности в сторону атомов кислорода, определенных в качестве реакционных центров. Согласно расчетам, все соединения обладают высоким коэффициентом жесткости, что свидетельствует об их низкой реакционной способности и высокой стабильности, и позволяет говорить об их возможном применении в качестве лекарственных веществ.

Таблица 4 – Энергии ВЗМО и НСМО  
в исследованных моделях новых производных пиперидина

№ соединения и его название	εВЗМО, эВ	εНСМО, эВ
{1-[2-(пропаноилокси)–этил]–пиперидин–4–илиден} аминопропаноат (№3)	–9.5864 54	–0.0037 55
{1-[3-(пропаноилокси)–пропил]–пиперидин–4–илиден} аминопропаноат (№8)	–9.4847 57	0,2244 58

На основе расчетов дипольных моментов (таблица 5) исследованных соединений можно определить следующее – все рассматриваемые соединения обладают высокой полярностью (наименьшее значение имеет соединение 1–(2–гидроксиэтил)–4–(пропаноилокси)–пиперидин–4–карбоновая кислота: 2,004), и, следовательно, будут хорошо растворимы практически во всех полярных растворителях: вода, спирт и т.д. Это подтверждает возможность получения различных лекарственных форм на основе исследованных соединений.

Таблица 5 – Дипольный момент в исследованных моделях новых производных пиперидина  
(сравнение с дипольными моментами полярных растворителей)

Название соединения	Р (μ), D
{1-[2-(пропаноилокси)–этил]–пиперидин–4–илиден} аминопропаноат (№3)	3,582 (расч.)
{1-[3-(пропаноилокси)–пропил]–пиперидин–4–илиден} аминопропаноат (№8)	5,420 (расч.)
Вода (гидроксид водорода)	1,86 (экспер.)
Пропиленгликоль (1,2–пропандиол)	3,63 (экспер.)
Глицерин (пропантриол–1,2,3)	0,28 (экспер.)
Этиленгликоль (этандиол–1,2)	2,2 (экспер.)
Бензиловый спирт (фенилкарбинол)	1,71 (экспер.)
Этиловый спирт (этанол)	1,68 (экспер.)

**Заключение.** Полученные результаты квантово–химических исследований модельных производных пиперидина, проведенных полуэмпирическим методом РМЗ, позволяют сделать следующие выводы:

– наиболее оптимальным методом расчета на основе данных расчетов длин связей между атомами для исследованных моделей производных пиперидина является метод РМЗ;

– анализ рассчитанных энтальпий образования модельных молекул показывает, что наиболее термодинамически устойчивыми являются соединения №3 и №8.

– все исследованные соединения обладают высокой реакционной способностью (вывод сделан на основе результатов расчета значений энергий ВЗМО и НСМО);

– все соединения обладают склонностью к растворению в полярных растворителях.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Пралиев К.Д. С- и N-замещенные моно- и бициклические пиперидины: синтез, стереохимия, превращения и свойства. Новые синтетические анальгетики и анестетики // Матлы I Междунар. конф. «Азотистые гетероциклы и алкалоиды». – М., 2001. – С. 130-138.

[2] Ахметова Г.С. Синтез и строение 1-(3-этоксипропил)-4-фенил-4-гидрокси-пиперидина и его некоторых сложных эфиров // Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан. – 2010. – № 4. – С. 63-66.

[3] Юдин А.Л. Лабораторный практикум Квантово-химическое моделирование соединений в пакете HyperChem: учебно-методическое пособие. – Кемерово, 2013. – 175 с.

[4] Семенов С.А. Пакет прикладных программ HyperChem. Квантовая механика: Учебное пособие. – М.: МИТХТ им. Ломоносова, 2006. – 30 с.

[5] Хельтье Х.–Д. Молекулярное моделирование: теория и практика / Х.–Д. Хельтье, В. Зиппл, Д. Роньян [и др.]. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013.

[6] Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово–химических расчетах: учебное пособие. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 150 с.

[7] Forti F. Extension of the MST Continuum Solvation Model to the RM1 Semi-empirical Hamiltonian / F. Forti, X. Barril, F. J. Luque, M. Orozco // J. Comput. Chem. – 2008. – Vol. 29, N 4. – P. 87.

[8] Řezáč J. Advanced Corrections of Hydrogen Bonding and Dispersion for Semiempirical Quantum Mechanical Methods / J. Řezáč, P. Hobza // J. Chem. Theory Comput. – 2012. – Vol. 8, Issue 1. – P. 141-151.

[9] Rocha G.B. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I / G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart // J. Comp. Chem. – 2006. – Vol. 27, N 10. – P. 1101-1111.

#### REFERENCES

[1] Praliyev K.D. C- and N-substituted mono- and bicyclic piperidines: synthesis, stereochemistry, transformations and properties. New synthetic analgesics and anesthetics // Materials of the I Intern. conf. "Nitrogen heterocycles and alkaloids". M., 2001. P. 130-138.

- [2] Akhmetova G.S. Synthesis and structure of 1-(3-ethoxypropyl)-4-phenyl-4- hydroxypiperidine and some of its esters // Bulletin of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. 2010. N 4. P. 63-66.
- [3] Yudin A.L. Laboratory workshop Quantum-chemical modeling of compounds in the HyperChem package: teaching aid. Kemerovo, 2013. 175 p.
- [4] Semenov S.A. HyperChem Application Suite Quantum Mechanics: Textbook. M.: MITT them. Lomonosov, 2006. 30 p.
- [5] Holtier H.–D. Molecular Modeling: Theory and Practice / H.-D. Höllthier, W. Zippl, D. Ronyan [et al.]. M.: Binom. Knowledge Laboratory, 2013.
- [6] Kobzev G.I. The use of non-empirical and semi-empirical methods in quantum chemical calculations: a training manual. Orenburg: GOU OGU, 2004. 150 p.
- [7] Forti F. Extension of the MST Continuum Solvation Model to the RM1 Semi-empirical Hamiltonian / F. Forti, X. Barril, F. J. Luque, M. Orozco // J. Comput. Chem. 2008. Vol. 29, N 4. P. 87.
- [8] Řezáč J. Advanced Corrections of Hydrogen Bonding and Dispersion for Semiempirical Quantum Mechanical Methods / J. Řezáč, P. Hobza // J. Chem. Theory Comput. 2012. Vol. 8, Issue 1. P. 141-151.
- [9] Rocha G.B. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I / G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart // J. Comp. Chem. 2006. Vol. 27, N 10. P. 1101–1111.

### Резюме

*К. Д. Пірәлиев, Р. А. Омарова, А. К. Бошкаева,  
Н. Ж. Дюсенова, Ф. А. Бекежанова, Г. С. Ахметова,*

### КВАНТТЫҚ ХИМИЯ ӘДІСТЕРІНІҢ КӨМЕГІМЕН ПИПЕРИДИН ТУЫНДЫСЫН ТАЛДАУ

Зерттеу үшін HyperChem бағдарламасының көмегімен кеңістіктік, электрондық және энергетикалық сипаттамалар AM1, PM3, RM1 үш полуэмпирикалық әдістермен есептелген пиперидин туындысының 8 химиялық қосылыстарының модельдері алынды. Пиперидин туындысының модельдік қосылыстарының энергетикалық сипаттамаларын есептеу олардың термодинамикалық тұрақтылығын орнатуға мүмкіндік берді. Пиперидин туындыларының зарядтық сипаттамаларын есептеу барлық қосылыстардың бензоил радикалында оттегі болып табылатын бір нуклеофильді реакциялық орталығы бар екенін көрсетті. Реакциялық қабілеттіліктің индекстерін талдау пиперидин туындысы қосылыстарының химиялық тұрақтылығы жоғары бос молекулалық орбиталаның және төмен еркін молекулалық орбиталаның энергетикалық саңылауының шамасына тікелей байланысты екенін анықтауға мүмкіндік берді; барлық зерттелген модельдік құрылымдар нуклеофилдер және табиғатта қатаң; протофильді ерітінділерде ерігіштікке бейім. Модель молекулаларының түзілуінің есептелген энтальпияларын талдау екі қосылыстың ең термодинамикалық тұрақты екенін көрсетеді.

**Түйін сөздер:** пиперидин туындылары, HyperChem, реакциялық қабілеті, зарядтау сипаттамалары, термодинамикалық тұрақтылығы

### Summary

*K. D. Praliyev, R. A. Omarova, A. K. Boshkayeva,  
N. Zh. Dyussenova, F. A. Bekezhanova, G. S. Akhmetova,*

#### ANALYSIS OF PIPERIDINE DERIVATIVES USING METHODS QUANTUM CHEMISTRY

For research were taken models of 8 chemical compounds of piperidine derivatives, for which the spatial, electronic and energy characteristics were calculated using the HyperChem program using three semi-empirical methods AM1, PM3, RM1. The calculation of the energy characteristics of the model compounds of piperidine derivatives made it possible to establish their thermodynamic stability. Calculations of the charge characteristics of piperidine derivatives have shown that all compounds have one nucleophilic reaction center, which is oxygen in the benzoyl radical. Analysis of reactivity indices possible to determine the chemical stability of the compounds piperidine derivatives, depends directly on the magnitude of energy gap HOMO-LUMO; all studied model structures are nucleophiles and rigid in nature; prone to solubility in protophilic solvents. An analysis of the calculated enthalpies of formation of model molecules shows that two compounds are the most thermodynamically stable.

**Key words:** piperidine derivatives, HyperChem, reactivity, charge characteristics, thermodynamic stability.

*Р. М. ЧЕРНЯКОВА, У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, С. А. АБЕТАЕВА*

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

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМАХ $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O -$ $FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ , МЕТОДОМ ЯГР– СПЕКТРОСЕОПИИ**

**Аннотация.** Установлено, что в исследуемых системах образуются ферроцианидные комплексы, которые отличаются внешнесферным катионом. В системе  $K_3[Fe^{III}(CN)_6] - FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$  образуется  $Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot (3-4) H_2O$ , а в системе  $K_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O - FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$  – смешанная железо-калиевая ферроцианидная соль  $KFe^{3+}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot H_2O$ . Предложен механизм процессов взаимодействия в исследуемых системах. Выявлено, что в системе  $K_3[Fe^{3+}(CN)_6] - FeSO_4 \cdot 7H_2O$  протекает окислительно-восстановительный процесс и происходит перестройка гексацианоферрат(III)-аниона в гексацианоферрат(II)-анион:  $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ .

**Ключевые слова:** гексацианоферрат (II) калия, гексацианоферрат (III) калия, сульфат железа (II), ЯГР-спектры, ЯГР-спектроскопия, мёссбауэровский спектр, ферроцианид.

**Введение.** Эффект Мессбауэра или ядерный гамма-резонанс (ЯГР) нашел широкое применение в различных областях [1-3], в том числе в исследованиях структуры и свойств комплексных соединений [4-7]. Прежде всего, это касается железосодержащих комплексов [2, 4-6, 8]. Благодаря исключительной чувствительности параметров ЯГР к ничтожным изменениям энергии ядерных  $\gamma$ -квантов, можно получить ценные сведения об электронной структуре вещества. Спектрометр ЯГР, основанный на эффекте Мёссбауэра, позволяет сравнить энергии ядерных переходов в двух веществах. Если излучающее и поглощающее ядро находятся в различных химических соединениях, то распределение электронов у них неодинаково. Это приводит к различию энергии связи электронов с ядрами, а следовательно, и к наличию в ЯГР-спектре изомерного сдвига, который непосредственно связан с химической связью. Сравнение изомерных сдвигов соединений позволяет получить представление об изменении электрического поля в области мёссбауэровского атома в зависимости от природы концевых групп молекулы. Применение эффекта мёссбауэра к изучению ферроцианидов имеет перед аналитическими методами неоспоримое преимущество, что обеспечивает анализ, не нарушающий состояния вещества. Метод ЯГР-спектроскопии эффективен при исследовании гексацианоферратов (II)-и гексацианоферратов (III) железа, калия, натрия и др. [9, 10]. Исследование ЯГР-спектров ферри- и ферроцианидов дает возможность охарактеризовать ближайшие химические связи железа, а также в качественной форме оценить влияние поляризационных характеристик

внешнесферных катионов на природу связи внутри ферри- и ферроцианидных анионов [6, 9-11], изучить окислительно-восстановительные процессы как в растворах, так и в кристаллических соединениях [1, 12].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сульфат железа (II)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х.ч» ГОСТ 4148-66, серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  квалификации «ч.» ГОСТ 4204-77, гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  квалификации «ч.», гексацианоферрат (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  квалификации «ч.». Синтез комплексных соединений осуществляли путем смешивания растворов гексацианоферрата (II) или гексацианоферрата (III) калия с сульфатам железа (II) с общей концентрации (0,8-0,9) моль/л в кислой среде (pH 2). Кислотность реакционной среды создали 0,1N раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При сливании исходных компонентов, взятых в соотношении  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  равном 2:3 и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  равном 1:2 с последующим высаливанием спиртом выпадали осадки синего цвета, которые отделяли от маточного раствора и далее сушили на воздухе.

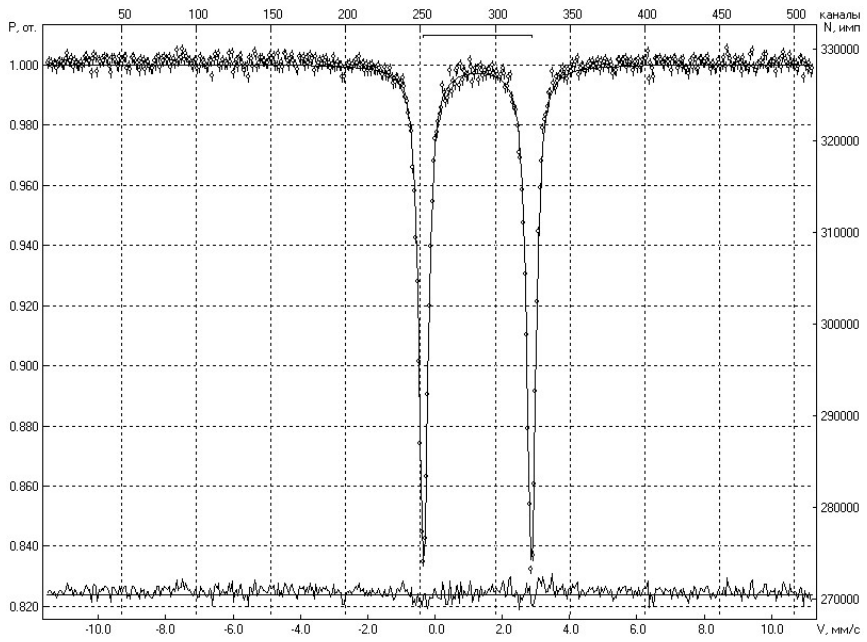
Мёссбауэрские спектры полученных ферроцианидных соединений снимали на спектрометре СМ 2201 с источником  $\text{Co}^{57}$  в матрице хрома, активностью 100 милликюри. Для приготовления образцов брали навески 200 мг, смешивали с парафином и прессовали таблетки. Регистрацию  $\gamma$ -квантов, прошедших через образец, осуществляли резонансным детектором. Обработку мёссбауэрских спектров проводили с использованием программы на ЭВМ по методу наименьших квадратов. Изомерные сдвиги на ЯГР-спектрах приведены относительно центра спектра  $\alpha - \text{Fe}$  [9, 10, 13,14].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

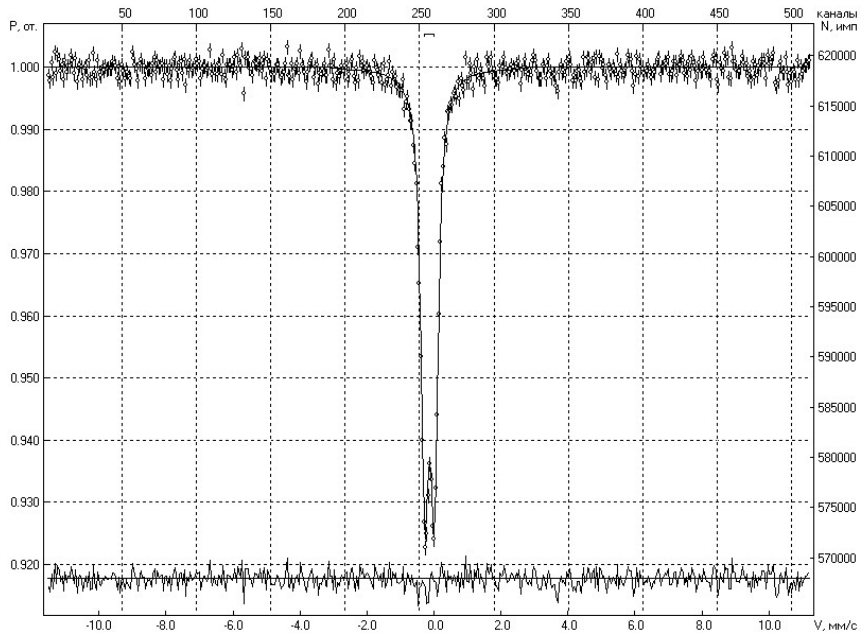
На рисунках 1 и 2 представлены ЯГР- спектры исходных солей  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 1а, б) и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 2 а,б) в сравнении с мёссбауэрскими спектрами образца 1, полученного при взаимодействии  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 1в) и образца 2, выделенного из системы  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 2в). В таблице приведены результаты их обработки - величины измерных сдвигов ( $\delta E_1$ ), квадрупольных расщеплений ( $\Delta E_Q$ ) и относительное содержание (S) различных компонентов.

Как видно из рисунков 1, а,б и 2, а,б мёссбауэровский спектр  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (дублет) имеет следующие параметры  $\delta E_1 = -0.15$  мм/с,  $\Delta E_Q = 0.29$  мм/с,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (синглет) –  $\delta E_1 = -0.04$  мм/с,  $\Delta E_Q = 0.28$  мм/с и  $\text{FeSO}_4 - \Delta E_Q = 3.20$  мм/с, которые согласуются с литературными данными [10, 15].

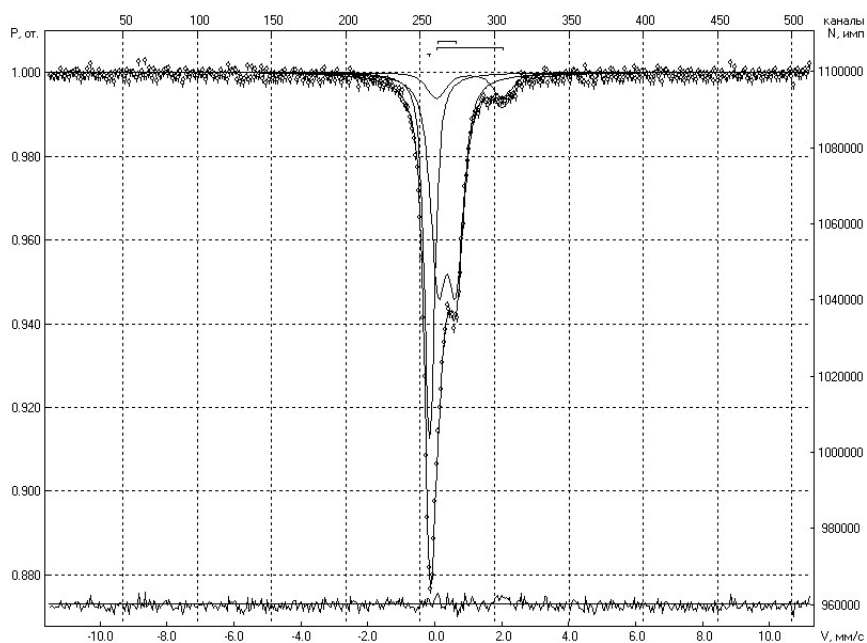




а



б

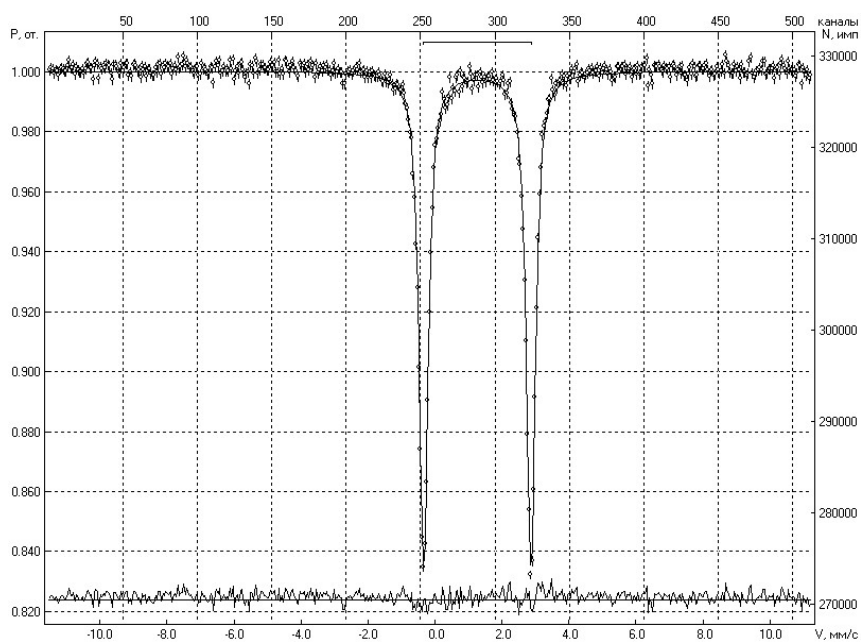


в

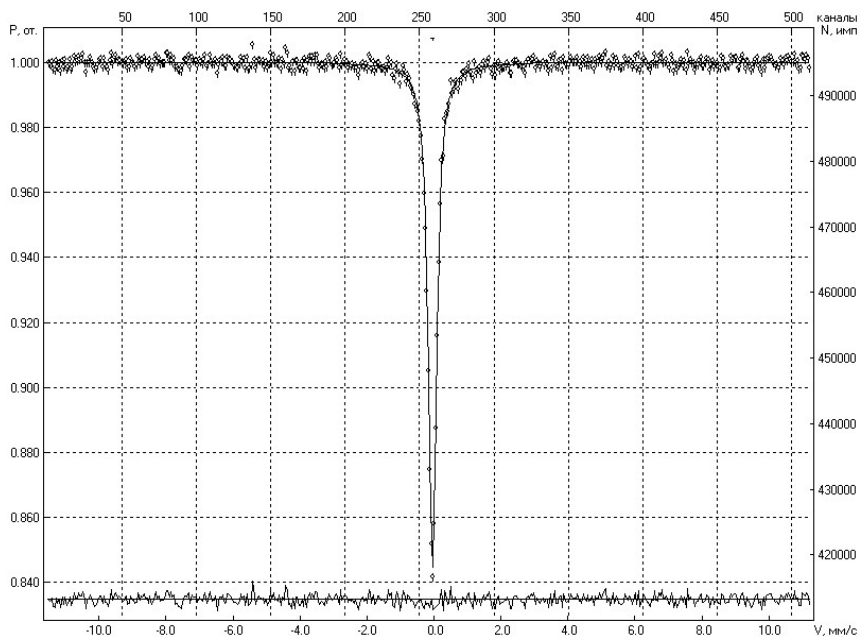
Рисунок 1 – Мёссбауеровские спектры образца 1 в сравнении с исходными соединениями:

а –  $\text{FeSO}_4$ ; б –  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;

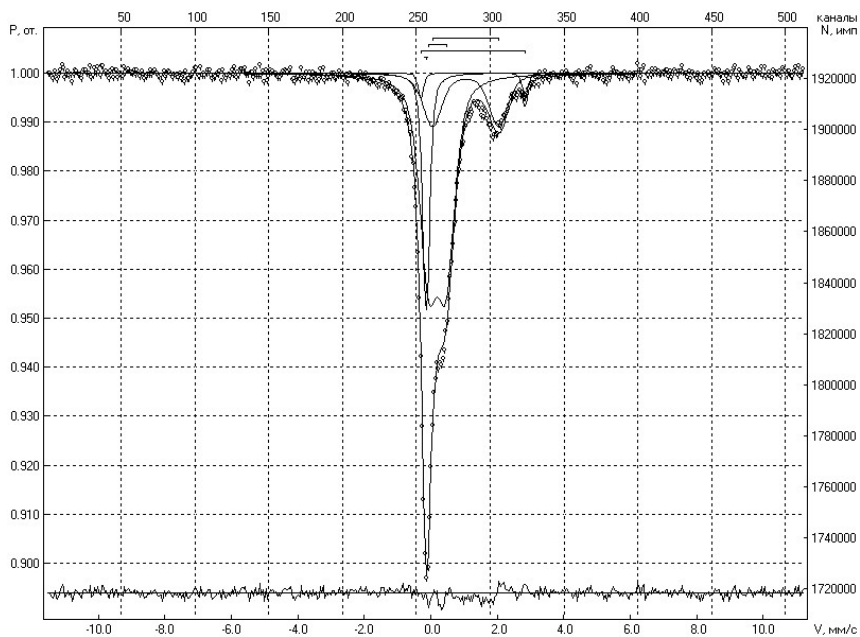
в – образец, выделенный из системы  $\text{K}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6] - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$



а



б



в

Рисунок 2 – Мёссбауеровские спектры образца 2 в сравнении с исходными соединениями:  
 а –  $\text{FeSO}_4$ ; б –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  
 в – образец, выделенный из системы  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Следует отметить, что отсутствие в  $\gamma$ -резонансных спектрах гексацианоферрата (II) калия и гексацианоферрата (III) калия квадрупольного расщепления свидетельствует о кубической или близкой к ней симметрии иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Если электронная структура двухвалентного железа может быть представлена как  $3d^64s4p$ , то при образовании его цианистого комплекса из пяти  $3d$ -орбит две используются для  $3d^24s4p^3$ -гибридизации в связях с электронами лигандов, как у  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . В результате возникает сферически симметричное распределение заряда, градиент электрического поля во всех направлениях оказывается одинаковыми, и квадрупольное расщепление отсутствует.

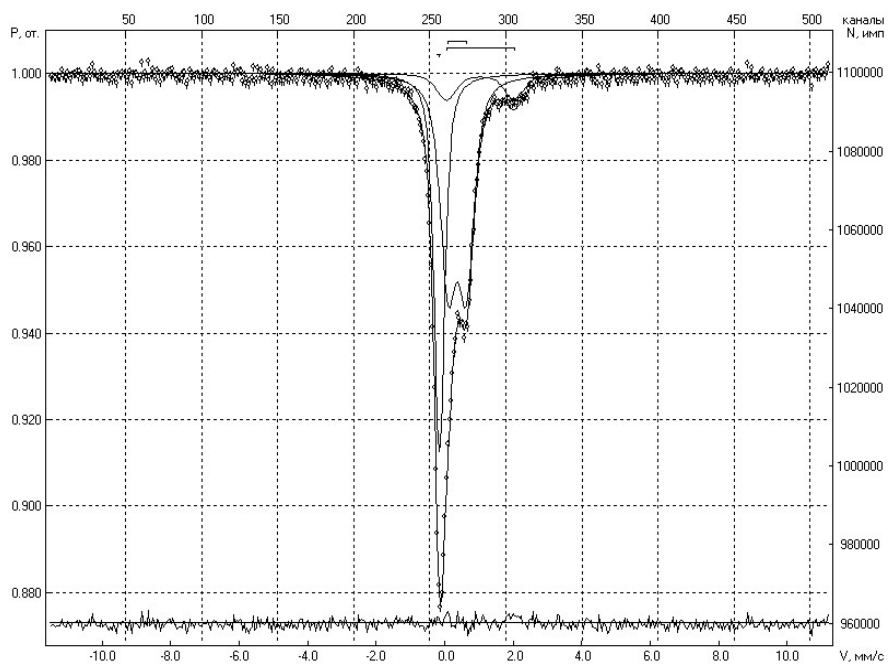
Основные параметры сверхтонких взаимодействий в гексацианоферратах (II, III) и сульфате железа (II)

Исследуемые образцы	$\delta E_I$ , мм/с	$\Delta E_Q$ , мм/с	$S$ , %	Идентифицированная форма соединений
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-0,13	0,29	100	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-0,04		100	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,27	3,20	100	$\text{FeSO}_4$
Образец, выделенный из системы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	- 0.15		36	Ферроцианид железа $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot (3-4)\text{H}_2\text{O}$ [10,14]
	0.37	0.52	58	
	1.07	2.02	6	$\text{Fe}^{2+}$ высокоспиновое состояние, относится к катионной форме не идентифицированного соединения
Образец, выделенный из системы $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	- 0.14		32	Ферроцианид железа $\text{KFe}_4^{3+}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15]
	0.26	0.39	46	$\text{Fe}^{2+}$ высокоспиновое состояние, относится к катионной форме не идентифицированного соединения
	1.16	1.57	17	
	1.17	3.14	5	$\text{FeSO}_4$

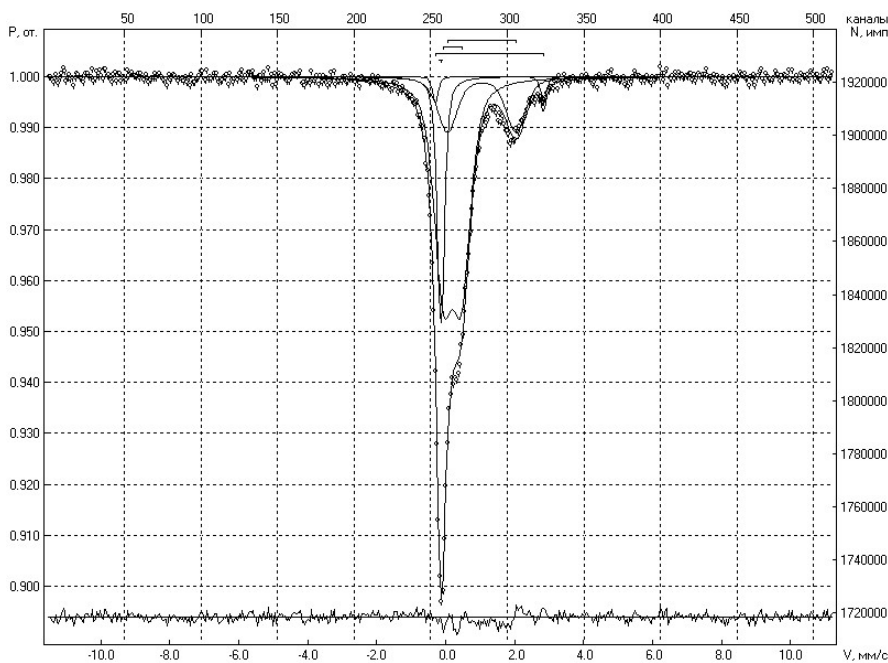
В образцах, полученных при взаимодействии гексацианоферрата(II) калия и гексацианоферрата(III) калия с сульфатом железа, синглетная феррицианидная линия переходит в хорошо разрешенный дуплет (рисунки 1в и 2в). Возникновение в этом случае квадрупольного расщепления вызвано неравномерностью в распределении градиента электрического поля в ионе  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  (рисунки 1 и 2, таблица).

Сопоставительный анализ мёссбауеровских спектров исследуемых образцов 1 и 2, показал, что ЯГР-спектры имеют аналогичный друг другу характер (рисунок 3).

Спектры представляют собой суперпозицию синглетной и дублетных составляющих. В них присутствует и легко идентифицируются синглетная линия, характерная для иона  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ , а также характерный для  $\text{Fe}^{3+}$  дублет (2+3). Более детальные исследования «нормальных» ферроцианидов,



а



б

Рисунок 3 – Мёсбауэровские спектры: а – образец 1; б – образец 2

обобщенные в работе [9], показали, что более удаленные от излучателя (или поглотителя) атомы или функциональные группы также оказывают влияние на природу химических связей мёссбауэровского атома. Это обуславливает изменение наблюдаемых на спектрограммах изомерных сдвигов. Как видно из рисунка 1 и таблицы, для образца 1, полученного при взаимодействии  $K_3[Fe(CN)_6]$  с  $FeSO_4$ , квадрупольное расщепление ионов  $Fe^{3+}$ , находящихся в высокоспиновом состоянии, имеет значения  $\delta E_1 = 0,37$  мм/с и  $\Delta E_Q = 52$  мм/с. В то время как в образце 2, полученном из  $K_4[Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$  и  $FeSO_4$ , имеет место уменьшение изомерного сдвига квадрупольного расщепления ионов  $Fe^{3+}$ , находящихся в высокоспиновом состоянии, до значений  $\delta E_1 = 0,26$  мм/с и  $\Delta E_Q = 0,39$  мм/с. Указанные изменения в ЯГР-спектре образца 2 обусловлены, согласно работе [9,10], влиянием природы внешнесферного катиона, так как усиление поляризующего действия катионов внешней сферы проявляется на величине изомерного сдвига  $\gamma$ -резонансной полосы. Как объясняют авторы, это связано с возрастанием поляризующего действия катионов внешней сферы, что вызывает перераспределение электронной плотности на молекулярной орбите железосинеродистого комплекса.

Обобщение полученных результатов, а также, согласно имеющимся в научной литературе данными [9, 15, 16], позволило идентифицировать исследуемые комплексы. В кислой среде при взаимодействии гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  с сульфатом железа (II) образуется водная соль гексацианоферрата (III) железа  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot (3-4)H_2O$  (образец 1), а при взаимодействии гексацианоферрата (II) калия  $K_4[Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$  с  $FeSO_4$  – одноводный железо-калиевый ферроцианидный комплекс – гексацианоферрат(III) железо-калиевый  $KFe^{II}[Fe(CN)_6]_3 \cdot H_2O$  (образец 2). Полученная смешанная железо-калиевая соль  $KFe[Fe(CN)_6]_3 \cdot H_2O$  синего цвета по параметром близка к параметром растворимой берлинской лазури  $Fe_4[F(CN)_6]_3 \cdot (3-4)H_2O$ . В обоих комплексных соединениях присутствует ион  $Fe^{2+}$  в высокоспиновом состоянии (таблица). Однако по имеющим данным в научной литературе нам не удалось идентифицировать соединение, в состав которого он входит.

Таким образом, ЯГР-спектроскопический анализ образцов, выделенных из систем  $K_3[Fe^{III}(CN)_6]/K_4[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O - FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ , показал, что в обоих системах образуются гексацианоферрат(II)содержащие комплексы, которые отличаются внешнесферным катионом. Исходя из полученных результатов следует, что процесс комплексообразования в системах  $K_3[Fe(CN)_6] - FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O - FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в сильноокислых средах протекает по разным механизмам.

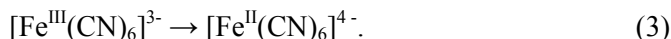
В системе  $K_3[Fe^{3+}(CN)_6] - Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$  происходит окисление катиона  $Fe^{2+}$ , присутствующего в сульфате железа ( $FeSO_4$ ) в двухвалентном состоянии, до трехвалентного катиона ( $Fe^{3+}$ ):



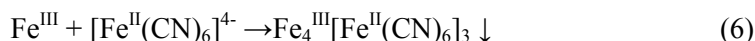
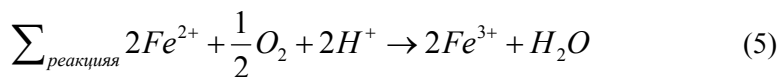
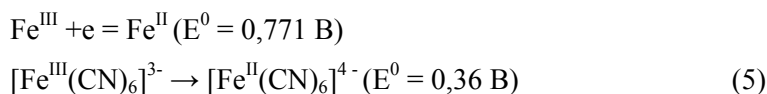
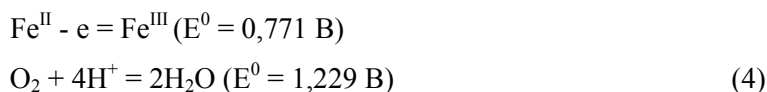
Трехвалентное железа  $Fe^{3+}$ , находящееся в феррицианид аниона  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , восстанавливается до двухвалентного состояния:



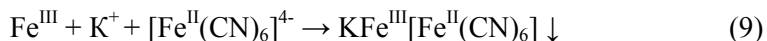
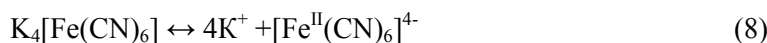
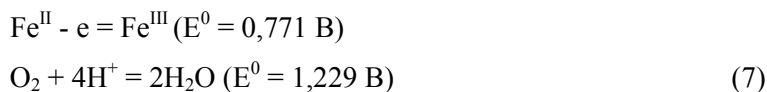
При этом, происходит перестройка гексацианоферрат (III)-аниона в гексацианоферрат (II)-анион:



Далее образовавшиеся гексацианоферрат-ионы взаимодействуют с трехвалентным катионами железа, присутствующими в системе вследствие окисления сульфатного железа, с образованием «простого» гексацианоферрата (II) железа. Процесс протекает по следующей схеме:



Что касается системы  $K_4[Fe^{3+}(CN)_6] \cdot 3H_2O - Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$ , то двухвалентный катион железа, находящийся в сульфата железа(II) окисляется до  $Fe^{3+}$  (реакция 7), как в выше описанной системе (реакция 1). Судя по данным ЯГР-спектроскопии в рассматриваемой системе, гексацианоферрат (III) калия в исследуемых условиях диссоциирует (реакция 8). Присутствующие в системе катионы  $Fe^{3+}$  и  $K^+$  взаимодействуют с гексацианоферрат(II)-анионом с образованием смешанной железокалиевой ферроцианидной соли (реакция 9). Взаимодействие гексацианоферрата(III) с сульфатом железа(II) протекает по следующей схеме:



Таким образом, согласно полученным результатам и имеющимся в научной литературе сведениям, в системе на основе гексацианоферрата (II) калия  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  в кислой среде (pH 2) образуется одноядерный смешанный ферроцианид – железокалиевое ферроцианидное соединение

$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot H_2O$ , которое относится к растворимой берлинской лазури. На основе гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  образуется «простой» трех-четырёх водный ферроцианид железа – гексацианоферрат (II) железа  $Fe_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ . При этом оба соединения имеют интенсивную синюю окраску.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сиргетаева Г.Е. Разработка и исследование технологии обжигмагнитной переработки железомарганцевой руды Западный Камыс: дис. ... PhD: 6D070900 / Карагандинский гос. техн. университет. – Караганда, 2016. – 118 с.: по матер. сайта: [www.kstu.kz](http://www.kstu.kz).
- [2] Федотова Ю.А., Шишонок Н.А., Залесский А.В., Леусенко А.А. Исследование железосодержащих комплексов в композиционных материалах на основе cBN и алмаза методом ЯГР-спектроскопии. – С. 409-411: по матер. сайта: [ftp.bas-net.by/files/ftt2005/2\\_409.pdf](http://ftp.bas-net.by/files/ftt2005/2_409.pdf).
- [3] Зинчук Н.Н. Об особенностях комплексного исследования некоторых железосодержащих минералов кимберлитов // Западно-Якутский научный центр АН РС(Я): по матер. сайта: [conf.nsc.ru/files/conferences/IGC-2012/abstracts/...](http://conf.nsc.ru/files/conferences/IGC-2012/abstracts/)
- [4] Булатов Ф. М. Мессбауэровское исследование роли изоморфных ионов железа в кристаллической структуре слоистых силикатов (хризотил-асбест, флогопит, вермикулит): Дис. ... к. физ.-мат. н.: 01.04.07 / Казанский гос. университет им. В.И. Ульянова-Ленина. – Казань, 1984. – РГБ ОД 61:85-1/1554: по матер сайта: [dslib.net/kondensat/messbaujerovskoe-issledovanie...](http://dslib.net/kondensat/messbaujerovskoe-issledovanie...)
- [5] Дулов Е.Н. Исследование тонких магнитных пленок, полученных высокодозной имплантацией ионов железа в кремний: Дисс. ... к. физ.-мат. н.: 01.04.07 / Казанский. гос ун-т. – Казань, 2004. – 91 с. – РГБ ОД, 61:05-1/578: по матер. сайта [new-disser.ru](http://new-disser.ru).
- [6] Щелочков А.Г. Физико-химическое исследование процессов комплексообразования и окислительной деструкции индолил-3-уксусной кислоты: Дис. ... к. х. н.: 02.00.04 / РАН Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов. – Саратов, 2004. – 151 с. – РГБ ОД, 61:05-2/189: по матер сайта: [dissercat.com/content/fiziko...issledovanie...i...](http://dissercat.com/content/fiziko...issledovanie...i...)
- [7] Атоев Э.Х., Гайбуллаев Х.С. Исследование термических твердофазных превращений комплексных соединений рутения с оловогидроксидными лигандами // Молодой ученый. – 2015. – № 8. – С. 45-48. – URL <https://moluch.ru/archive/88/16279> (дата обращения: 30.09.2019).
- [8] Хенкин Л.В. Динамические характеристики и валентные состояния ионов железа в функциональных металлоорганических соединениях: Дис. ... к. физ.-мат. н.: 01.04.07. – М.: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2013. – 118 с.: РГБ ОД, 61 13-1/427.
- [9] Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. – М.: Наука, 1971. – С. 142-157.
- [10] Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В. И. Гольданского. – М.: Мир, 1970. – 502 с.
- [11] Дело М.О. Мессбауэровские исследования особенностей свойств комплексов железа и олова в растворах: Дис. ... к. физ.-мат. н.: 01.04.07 / Казанский гос. университет. – Казань, 1995. – 131 с. – ОД 61 95-1/288: по матер сайта: [fizmathim.com/messbauerovskie...kompleksov-zheleza...](http://fizmathim.com/messbauerovskie...kompleksov-zheleza...)
- [12] Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Головня О.А. Исследование особенностей формирования структуры в сплавах Fe-CO методами ЯМР и ЯГР // Физика металлов и металловедения. – 2017. – 118 (11). – С. 1093-1101: по матер. сайта <https://doi.org/10.7868/S0015323017110146>.
- [13] Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы в химии. Резонансные и оптические методы. – М.: Высшая школа, 1989. – 210 с.
- [14] Боршаговский Б.В., Гольданский В.И., Сейфер Г.Б., Стукан Р.А. Изучение ферроцианидов методом ядерного гамма-резонанса // Изв. АН СССР. Серия хим. наук. – 1968. – № 2. – С. 87 - 91.



[15] Харитонов Ю.Я., Гольдманский В.И., Сейфер Г.Б., Боршаговский Б.В., Стукан Р.А. О некоторых закономерностях в спектрах гамма-резонанса и ИК-спектрах железацианистых комплексов // Изв. АН СССР. Серия химическая. – 1970. – № 2. – С. 266-271.

[16] Некрасов Б.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. Частоты валентных колебаний и распределение электронной плотности в комплексных цианидах железа // Изв. АН СССР. Серия химическая. – 1970. – № 2. – С. 272-278.

#### REFERENCES

[1] Sirgetaeva G.E. Razrabotka i issledovanie tehnologii obzhigmagnitnoj pererabotki zhelezomargancevoj rudy Zapadnyj Kamys: dis. ... PhD: 6D070900 / Karagandinskij gos. tehn. universitet. Karaganda, 2016. 118 p.: po mater. sajta: [www.kstu.kz](http://www.kstu.kz).

[2] Fedotova Ju.A., Shishonok N.A, Zalesskij A.V., Leusenko A.A. Issledovanie zhelezosoderzhashhih kompleksov v kompozicionnyh materialah na osnove cBN i almaza metodom JaGR-spektroskopii. P. 409-411: po mater. sajta: [ftp.bas-net.by/files/ftt2005/2\\_409.pdf](http://ftp.bas-net.by/files/ftt2005/2_409.pdf).

[3] Zinchuk N.N. Ob osobennostjah kompleksnogo issledovanija nekotoryh zhelezosoderzhashhih mineralov kimberlitov // Zapadno-Jakutskij nauchnyj centr AN RS(Ja): po mater. sajta: [conf.nsc.ru/files/conferences/IGC-2012/abstracts/...](http://conf.nsc.ru/files/conferences/IGC-2012/abstracts/)

[4] Bulatov F.M. Messbaujerovskoe issledovanie roli izomorfnyh ionov zheleza v kristalicheskoj strukture sloistyh silikatov (hrizotil-asbest, flogopit, vermikulit): Dis. ... k. fiz.-mat. n.: 01.04.07 / Kazanskij gos. universitet im. V.I. Ul'janova-Lenina. – Kazan', 1984. RGB OD 61:85-1/1554: po mater sajta: [dslib.net/kondensat/messbaujerovskoe-issledovanie...](http://dslib.net/kondensat/messbaujerovskoe-issledovanie...)

[5] Dulov E.N. Issledovanie tonkih magnitnyh plenok, poluchennyh vysokodoznoj implantaciej ionov zheleza v kremnij: Diss. ... k. fiz.-mat. n.: 01.04.07 / Kazanskij. gos un-t. Kazan', 2004. 91 p. RGB OD, 61:05-1/578: po mater. sajta [new-disser.ru](http://new-disser.ru).

[6] Shhelochkov A.G. Fiziko-himicheskoe issledovanie processov kompleksoobrazovanija i oksislitel'noj destrucii indolil-3-uksusnoj kisloty: Dis. ... k. h. n.: 02.00.04 / RAN Institut biohimii i fiziologii rastenij i mikroorganizmov. Saratov, 2004. 151 p. RGB OD, 61:05-2/189: po mater sajta: [dissercat.com/content/fiziko...issledovanie...i...](http://dissercat.com/content/fiziko...issledovanie...i...)

[7] Atoev Je.H., Gajbullaev H.S. Issledovanie termicheskikh tverdogaznyh prevrashhenij kompleksnyh soedinenij rutenija s olovogidroksidnymi ligandami // Molodoy uchenyj. 2015. N 8. P. 45-48. URL <https://moluch.ru/archive/88/16279> (data obrashhenija: 30.09.2019).

[8] Henkin L.V. Dinamicheskie karakteristiki i valentnye sostojanija ionov zheleza v funkcional'nyh metalloorganicheskikh soedinenijah: Dis. ... k. fiz.-mat. n.: 01.04.07. M.: Mosk. gos. un-t im. M.V. Lomonosova, 2013. 118 p.: RGB OD, 61 13-1/427.

[9] Tananaev I.V., Sejfer G.B., Haritonov Ju.Ja., Kuznecov V.G., Korol'kov A.P. Himija ferrocianidov. M.: Nauka, 1971. P. 142-157.

[10] Himicheskie primenenija messbaujerovskoj spektroskopii / Pod red. V. I. Gol'danskogo. M.: Mir, 1970. 502 p.

[11] Delo M.O. Messbaujerovskie issledovanija osobennostej svojstv kompleksov zheleza i olova v rastvorah: Dis. ... k. fiz.-mat. n.: 01.04.07 / Kazanskij gos. universitet. Kazan', 1995. 131 p. OD 61 95-1/288: po mater sajta: [fizmathim.com/messbaujerovskie...kompleksov-zheleza...](http://fizmathim.com/messbaujerovskie...kompleksov-zheleza...)

[12] Serikov V.V., Klejnerman N.M., Golovnja O.A. Issledovanie osobennostej formirovanija struktury v splavah Fe-CO metodami JaMR i JaGR // Fizika metallov i metallovedenija. 2017. 118 (11). P. 1093-1101: po mater. sajta <https://doi.org/10.7868/S0015323017110146>.

[13] Vilkov L.V., Pentin Ju.A. Fizicheskie metody v himii. Rezonansnye i opticheskie metody. M.: Vysshaja shkola, 1989. 210 p.

[14] Borshagovskij B.V., Gol'danskij V.I., Sejfer G.B., Stukan R.A. Izuchenie ferrocianidov metodom jadernogo gamma-rezonansa // Izv. AN SSSR. Serija him. nauk. 1968. N 2. P. 87 - 91.

[15] Haritonov Ju.Ja., Gol'danskij V.I., Sejfer G.B., Borshagovskij B.V., Stukan R.A. O nekotoryh zakonornostjah v spektrah gamma-rezonansa i IK-spektrah zhelezocianistyh kompleksov // Izv. AN SSSR. Serija himicheskaja. 1970. N 2. P. 266-271.

[16] Nekrasov B.V., Sejfer G.B., Haritonov Ju.Ja. Chastoty valentnyh kolebanij i raspredelenie jelektronnoj plotnosti v kompleksnyh cianidah zheleza // Izv. AN SSSR. Serija himicheskaja. 1970. N 2. P. 272-278.

## Резюме

*Р. М. Чернякова, Ө. Ж. Жүсіпбеков, С. А. Әбетаева*

К<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/К<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O–FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ  
ЯГР-СПЕКТРЛІК ӘДІСІ БОЙЫНША ЗЕРТТЕУЛЕР

Зерттеліп жатқан жүйелерде сыртқы сфера катионында ерекшеленетін ферроцианидтік комплекстер түзілетіндігі анықталды. К<sub>3</sub>[Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]–FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O жүйесінде Fe<sub>4</sub><sup>3+</sup>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·(3-4)H<sub>2</sub>O түзіледі, ал К<sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O–FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O жүйесінде KFe<sup>3+</sup>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O аралас темір-калий ферроциа-нидінің тұзы. Зерттелетін жүйелердегі өзара әрекеттесу механизмі ұсынылған. К<sub>3</sub>[Fe<sup>3+</sup>(CN)<sub>6</sub>]–FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O жүйесінде тотықсыздану процесі жүретіні және гексаксаноанфрат(III) анионы гексаксаноферрат(II) анионына айналатындығы анықталды: [Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> → [Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>.

**Түйін сөздер:** калий гексацианоферраты (II), калий гексацианоферраты (III), темір (II) сульфаты, ЯГР-спектрлері, ЯГР-спектроскопиясы, мессбауэр спектрі, ферроцианид.

## Summary

*R. M. Chernyakova, U. Zh. Jussipbekov, S.A. Abetaeva*

RESEARCH OF COMPLEX COMPOUNDS OBTAINED  
IN THE K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/ K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3H<sub>2</sub>O – FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O SYSTEMS,  
BY THE METHOD OF YGR-SPECTROSCOPY

It was established that ferrocyanide complexes that differ in the outer sphere cation are formed in the systems under study. In the K<sub>3</sub>[Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]–FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O system, Fe<sub>4</sub><sup>3+</sup>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·(3-4)H<sub>2</sub>O is formed, and in the K<sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O– FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O system is a mixed iron-potassium ferrocyanide salt KFe<sup>3+</sup>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O. The mechanism of interaction processes in the studied systems is proposed. It was revealed that in the K<sub>3</sub>[Fe<sup>3+</sup>(CN)<sub>6</sub>]–FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O system, a redox process takes place and the hexacyanoferrate (III) anion is rearranged into the hexacyanoferrate (II) anion: [Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> → [Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>.

**Key words:** potassium hexacyanoferrate(II), potassium hexacyanoferrate(III), iron (II) sulfate, YGR-spectra, YGR-spectroscopy, mössbauer spectrum, ferrocyanide

*М. Б. УМЕРЗАКОВА, В. Д. КРАВЦОВА, Р. Б. САРИЕВА, Р. М. ИСКАКОВ*

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

## **ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ**

**Аннотация.** В обзоре литературных данных показан анализ современного состояния по исследованию полимерных композиционных материалов модифицированных природным минералом монтмориллонитом, способствующий повышению термических, прочностных, а также улучшению электростатических свойств, снижению газопроницаемости материала в целом.

**Ключевые слова:** полимерные композиции, монтмориллонит, полимеризация, модификация.

В настоящее время перспективным направлением является разработка новых композиционных материалов на основе высокомолекулярных соединений с природными минералами – каолином, цеолитом, монтмориллонитом и их активированными формами [1-3]. Это обусловлено возрастающими потребностями современной техники и технологии в новых типах материалов с повышенной эксплуатационной надежностью за счет высоких прочностных характеристик, износостойкости, термо- и теплостойкости, масло- и бензоустойчивости, улучшенными трибологическими и другими свойствами [4-6].

Анализ работ свидетельствует о том, что значительный объем исследований проводится с монтмориллонитом. Монтмориллонит (ММ) является основным компонентом бентонитовых глин и широко используется для получения новых полимерных композитов в качестве наполнителя, а также как модифицирующая добавка, способная улучшать некоторые характеристики полимерных материалов [6-11]. Полезные качества глинистого минерала определяются специфическими особенностями его минералогических, кристаллохимических и физико-химических свойств. Известно, что активными центрами силикагелей и алюмосиликатов, к которым относят ММ, являются поверхностные группы гидроксидов (гидратированный ММ) и атомы кислорода. Это с большим успехом используют для получения нанокompозитов в золь-гель технологиях, в которых исходными компонентами служат алкоголяты кремния и различные полимеры [12]. В основу процесса положен гидролиз алкоголята кремния, после чего проводят реакцию поликонденсации гидроксидов кремния, в результате из неорганической трехмерной сетки образуется керамика. Низкие температуры золь-гель реакции позволяют включать в процесс готовые полимеры и таким образом получать композиционные материалы. Для улучшения адгезионных свойств композиционного материала монтмориллонит предварительно модифици-

руют органическими веществами, что способствует повышению сродства минерала к полимеру [13]. Так, например, при *in situ* анионной полимеризации бутадиена [14], в зависимости от способа обработки минерала, в его присутствии можно варьировать молекулярно-весовое распределение в полибутадиене, от узкого до широкого.

Своеобразное расположение в ММ силикатных слоев дает возможность для внедрения макромолекул в свободное пространство минерала [15]. Рентгеноструктурный анализ композиций показал, что появление новых фаз не наблюдается, структура двумерных слоев при образовании соединений включений не меняется, а увеличивается лишь расстояние между слоями. При полимеризации в присутствии ММ расстояние между слоями несколько уменьшается, в этом случае образуется слоистый композиционный материал. При экстракции образовавшегося полимера из соединения включения в ММ восстанавливается исходная толщина слоев (9,6 Å). Это свидетельствует о том, что полимеризация протекает внутри каждого слоя, не нарушая при этом расположения силикатных слоев монтмориллонита. Структура слоев полимеров является более регулярной по сравнению с синтезируемыми при жидкофазной полимеризации. Внедрение макромолекул в межслоевое пространство силикатных слоев ММ называется интеркаляцией. Монтмориллонит используется для получения и полимеризации слоевых соединений в присутствии акрилонитрила и акриловой кислоты. Описано также получение слоистого нанокompозита полимеризацией метилметакрилата в массе в присутствии монтмориллонита [16]. Такие полимерные композиционные материалы в зависимости от природы исходных компонентов с учетом условий и способа синтеза разделяют на три основных типа. Первым является традиционный микрокомпозит, в котором частицы слоистого наполнителя сохраняют исходные размеры (несколько микрометров), он получается при условии, что полимер не проникает между слоями силиката [17, 18]. Вторым – это материал с интеркалированной структурой, который получают в случае проникновения полимера в межслоевое пространство [15]. В этом случае происходит увеличение межслоевого расстояния, однако при этом сохраняется упорядоченная слоистая структура. Третий тип – эксфолиированный (неагрегированный) нанокompозит, когда происходит расслоение силиката на отдельные слои и диспергирование их в полимерной матрице [19].

Для полимерных систем химическое взаимодействие между ММ и макромолекулой происходит при замещении ионов металлов в ММ на ионы сшивающих агентов. В работе [20] в качестве сшивающего агента для получения интеркалированных поли( $\epsilon$ -капролактаном) монтмориллонитных нанокompозитных материалов использован диметил-2-этилгексин-октадециламмоний. Известны нанокompозиционные материалы на основе полиэтилентерефталата и SiO<sub>2</sub> (ПЭТФ/SiO<sub>2</sub>) [21, 22]. Методами электронной микроскопии в проходящем пучке, ДСК и ТГА изучены свойства материала на основе ПЭТФ, наполненного 2–5 % наночастицами SiO<sub>2</sub>. Показано, что эти частицы хорошо диспергируются в полимере и влияют на темпера-

турные характеристики и скорость кристаллизации материала. В работе [23] органически модифицированный ММ использовали для получения нанокompозитов ПЭТФ-глина.

Имеются данные по системам на основе полиэтилена и полипропилена с монтмориллонитом (ПЭ/ММ и ПП/ММ). Авторами [24] методами рассеяния рентгеновских лучей в широких углах, электронной микроскопии в проходящем пучке и ДСК рассмотрено влияние содержания и размера частиц ММ на кристаллизацию полимера, изучено также влияние наполнителя на ориентацию полиэтилена в композитах ПЭ/Na<sup>+</sup>ММ [25]. Обнаружено, что макромолекулы ПЭ, локализованные в аморфной фазе композита ПЭ/Na<sup>+</sup>ММ, лучше ориентируются вдоль напряжения растяжения, чем такие же макромолекулы "чистого" ПЭ, изготовленного и деформируемого при тех же условиях. Модифицированный ПЭ с привитыми группами малеинового ангидрида используют для улучшения совместимости с органомонтмориллонитом (ОММ). Показано, что текучесть и механические свойства композитов зависят от степени диспергируемости ОММ в полимерную матрицу. Методом *in situ* полимеризации этилена в присутствии металлоорганического катализатора, нанесенного на гибридную основу, состоящую из ММ и внедренного в свободное пространство его силикатных слоев диоксида кремния, получен композиционный материал, содержащий полиэтилен в качестве матрицы [26]. Материал обладает хорошими механическими свойствами, имеет морфологию гранул и высокую плотность. Для тройных систем, включающих полипропилен, привитый малеиновым ангидридом и ММ (ПП/МПП/ММ) показано, что температура кристаллизации ниже, чем у смесей ПП/ММ. Монтмориллонит используется для получения композиций с электропроводящими полимерами. Методом ЭПР установлено, что взаимодействие в композиционном материале происходит в результате действия кулоновских сил между положительно заряженным полимером и отрицательно заряженной поверхностью глины [27, 28]. При увеличении содержания глины от 0,2 до 1,0 % проводимость композита на постоянном токе увеличивается от  $3,090 \cdot 10^{-2}$  до  $1,370 \cdot 10^{-1}$  Ом/см.

С целью получения нанокompозитов с органоглинами используются также полиуретаны (ПУ); полимеризацией *in situ* через набухание органоглин в различных диолах с последующим добавлением диизоцианата получен композит с более высокой термической устойчивостью по сравнению с исходным полимером. В работах [29, 30] показано, что получение нанокompозитов на основе водорастворимого ПУ и поликремневой кислоты происходит за счет водородных связей, при этом образуются продукты кристаллической структуры. При протекании химических реакций в ходе синтеза полиуретана в присутствии частиц модифицированной глины установлено, что в нанокompозите произошло расслоение пластинок глины [31]. Научный и прикладной интерес представляют полимерные композиции ПУ с обработанной метилен-бис-о-хлоранилином реакционноспособной глиной (РГ), которые по термическим свойствам на 300 и 700 % превышают термо-

устойчивость исходного ПУ [32]. Как и в случае других полимеров при добавлении модифицированной глины улучшаются также его механические характеристики, увеличивается теплостойкость и появляется огнестойкость [33].

Наряду с полимерами, содержащими эфирные, оксидные группы, благодаря чему происходит интеркаляция полимерных систем в глинистые минералы, в литературе имеются данные о полимеризации акриламида в силикатных слоях ММ [34]. Исследование структуры новой композиции показало, что полиакриламид находится в слоях ММ размерами от 1,25 до 2,09 нм. Установлено, что ПАА, интеркалированный между силикатными слоями ММ в тонких биомолекулярных слоях, комплексно связан с ним посредством ван-дер-ваальсовских сил и водородных связей. На внешней стороне минерала полимер находится в «свободном» положении, так как поверхностный заряд монтмориллонита компенсирован его катионами. Имеются также сведения о гелеобразных полуразбавленных коллоидных дисперсиях полиэтиленоксид (ПЭО)–глина [35], при изучении которых установлено, что дискообразные частицы глины слабо адсорбируют полимер. Обнаружено, что при встряхивании образцов происходит резкий переход от низковязкой жидкости к самоподдерживающемуся мутному гелю. Такое поведение коллоидной системы наблюдается в узком интервале составов композиций, процесс обратим и определяется температурой.

Модификацию глины проводят для улучшения диспергирования и смешиваемости с полимерной матрицей, снижения полярности глины и увеличения сродства к органическим соединениям. Помимо приведенных выше примеров этой цели достигают также путём замещения неорганических катионов органическими, например аммониевой солью, содержащей 4-ацетилбифенил [36], 3-аминопропил-3-мет- или этоксисилан и другие соединения [37]. После подобной обработки глина легко расслаивается на отдельные пластины в результате возникновения сдвиговых напряжений во время смешения в расплаве [38] или при протекании химических реакций полимеризации исходных мономеров [19].

Представляет интерес создание полимерных материалов с добавками ММ промышленного производства. Опубликованы данные о гиперразветвленных металлоорганических полимерах и их использовании в качестве сырья для изготовления керамических материалов. Такие полимеры синтезируют ионной полимеризацией комплекса диметилферроцена с кремний-содержащим органическим соединением [39]. Керамический материал получают пиролизом при 700–1200°C гипер-разветвленных металлоорганических полимеров в атмосфере инертного газа. Керамический материал имеет структуру трехмерной мезопористой сетки типа нанокластеров.

Из приведенных данных видно, что новый тип композитных материалов, основанный на полимерах, наполненных наномерными частицами слоистых силикатов, вызывает большой научный и практический интерес. Это обусловлено рядом существенных преимуществ таких материалов, в

частности при введении в полимерную матрицу слоистых силикатов происходит увеличение модуля упругости, прочности, повышение термической стабильности и устойчивости к горению, улучшение электростатических свойств, снижение газопроницаемости материала [40].

В литературе имеются сведения по получению композитов на основе ароматических полиимидов с добавками монтмориллонита. Композиционный материал был получен на основе полипиромеллитимида модифицированного аммонийной солью монтмориллонита до 2 % [41]. В работе [42] используют частицы  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита (неэкслолированный наполнитель) для активации процесса имидизации полиамидокислоты ароматического строения. Известны композиционные материалы на основе полиимида из диангида 3,3',4,4'-оксидифталата и 1,3-бис-(4-аминофенокси)-2-пропанола с кремнеземом [43]. В результате исследования свойств таких материалов показано, что в полученных композитах ковалентно-связанный кремнезем распределяется в ПИ по активным аминогруппам.

Таким образом, как показал анализ публикаций по разработке полимерных композиционных материалов с использованием монтмориллонита, имеют непреклонный интерес, как в научном, так и в прикладном значении. Актуальность исследований в этом направлении не вызывает сомнений, вследствие этих причин авторами был получен ряд новых композиций на основе полиимидов алициклического строения с монтмориллонитом и его активированными формами.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Cheng C., Cheng H., Cheng F., Lee Y. Effect of reactive channel functional groups and nanocomposite of nanoscale mesoporous silica on properties of polyimide // *Macromol.* – 2006. – Vol. 39, N 22. – P. 7583-7590.
- [2] Лысенков Э.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В. Структура и ионная проводимость полимерных электролитов на основе полиэтиленгликоля и органоимодифицированного монтмориллонита // *Сб. матер. X Межд. конф. по химии и физико-химии олигомеров.* – Волгоград, 2009. – С. 240.
- [3] Гончар А.Н., Штомпель В.И., Савельев Ю.К. Нанокompозиты на основе линейного анионоактивного полиуретанового иономера и монтмориллонита // *Полимерн. журн.* – 2009. – № 1. – С. 81-88.
- [4] Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Канистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. – М.: Машиностроение, 2005. – 240 с.
- [5] Борисов В.А., Беданков А.Ю., Кармоков А.Г. и др. Свойства полимерных нанокompозитов на основе органоимодифицированного  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита // *Пласт. массы.* – 2007. – № 5. – С. 30-33.
- [6] Кахраманов Н.Т., Касумова Г.Ш., Осипчик В.С., Гаджиева Р.Ш. Износостойкие полимерные материалы. Структура и свойства // *Пласт. массы.* – 2017. – № 11-12. – С. 8-14.
- [7] Петров В.Т. Бентониты. – М.: Наука, 1980. – 273 с.
- [8] Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.
- [9] Охлопкова А.А., Попов С.Н., Слепцова С.А. и др. Полимерные нанокompозиты триботехнического назначения // *Журн. структ. химии.* – 2004. – № 45. – С. 172-175.
- [10] Воронцов А.С., Липов В.А., Авдейчик С.В., Козелло А.В. Процессы агрегации дисперсных частиц модификаторов полимерных матриц // *Горная механика и машиностроение.* – 2011. – № 4. – С. 81-85.

- [11] Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. Композиционные наноматериалы на основе кислотного-активированных монтмориллонитов // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 69-74.
- [12] Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты // Природа. – 2000. – № 7. – С. 1-13.
- [13] Тиннус К.М. Пластификаторы. – М.: Химия, 1964. – 916 с.
- [14] Бегиева М.Б., Лигидов М.Х., Пахомов С.И. Влияние модифицированного N,N'-диаллиламинозогексановой кислотой Na<sup>+</sup>-монтмориллонита на структуру и свойства полипропилена // Изв. ВУЗов. – 2015. – № 2. – С. 53-57.
- [15] Schuler B., Baumstark R., Kirsch S., et al. Structure and properties of multiphase particles and their impact on the performance of architectural coatings // Prog. Org. Coat. – 2000. – Vol. 40. – P. 139-50.
- [16] Hsu-Tung Lu. Synthesis and characterization of amino-functionalized silica nanoparticles // Colloid J. 2013. – Vol. 75, N 3. – P. 311-318.
- [17] Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кадырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные нанокомпозиты. Структура. Свойства // Пласт. массы. – 2009. – № 3. – С. 18-23.
- [18] Maksimov R.D., Gaidukovs S., Zicans J., et al. Nanocomposites based on styrene-acrylate copolymer and organically modified montmorillonite 2 // Mechanics of Composite Materials. – 2006. – Vol. 42, N 4. – P. 353-362.
- [19] Трофимов А.Е., Степанов И.С., Теньковец А.В. Новый подход к синтезу органо-неорганических нанокомпозитов // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, вып. 4. – С. 627-631.
- [20] Gardelien F. Synthesis of dense ceramics of single-phase mayenite (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>)O // J. Phys. Chem. Ser. B. – 2004. – Vol. 108, N 30. – P. 10678-10686.
- [21] Lin W., Tian X. Synthesis and Properties of New Polyimide-Silica Hybrid Films through both Intrachain and Interchain Bonding // J. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 94, N 2. – P. 1229-1232.
- [22] Cheng-Tang O. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler reinforced vulcanized rubber // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 89, N 12. – P. 3315-3322.
- [23] Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., et al. Polietilen asosida qiyin yonuvchan kompozitsiyalami yaratish // J. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 40 B, N 23. – P. 2661-2666.
- [24] Xia Y., Fan X. Thermomechanical Analysis of Polymer Nanocomposites // J. Polym. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 21, N 3. – P. 117-120.
- [25] Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д. и др. // Структура формирующихся на Na<sup>+</sup>-монтмориллоните слоев поверхностно активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // Высокомолек. соед. – 2005. – Т. 47 А, № 9. – С. 1635-1651.
- [26] Wei L., Tang T., Huang B. Synthesis and characterization of polyethylene/montmorillonite/composite // J. Polym. Sci. 2004. – Vol. 42 A, N 4. – P. 941-949.
- [27] Zidi R., Bekri-Abbes I., Srasra E. The effect of monomer and clay proportion on the formation of polypyrrole clay intercalated nanocomposite // Электронная обработка материалов. – 2016. – № 52(4). – С. 22-29.
- [28] Anuar K. Metastable phase relation and phase equilibria in the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // J. Preparation and characterization Mater. Sci. – 2004. – Vol. 10, N 3. – P. 255-258.
- [29] Rehab A., Salahuddin N. Synthesis and Characterization of New Reducing Agent Based on Methylmethacrylate-Vinylpyridene Copolymer-Clay Nanocomposites // J. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 399, N 1-2. – P. 368-376.
- [30] Ma C.M., Su H.Y., et al. Synthesis and thermal studies of flexible polyurethane nanocomposite forms obtained using nanoclay modified with flame retardant compound // J. Polym. Sci. – 2006. – Vol. 44, N 9. – P. 1076-1089.
- [31] Mehmet Atilla Tasdelen, Wim Van Camp, Eric Goethals, Philippe Dubois, et al. Poly-tetrahydrofuran/Clay Nanocomposites by in situ Polymerization and “Click” Chemistry Processes // Macromol. – 2008. – Vol. 41. – P. 6035-6040.
- [32] Xiong I, Zheng Z., Jifng H., et al. Organic/inorganic nanocomposites for high temperature // J. Composites. – 2007. – Vol. 38, N 1. – P. 132-137.
- [33] Bedanokov A.Yu., Mikitaev A.K., Borisov V.A., et al. Properties of polymer nanocomposites based on organomodified Na<sup>+</sup>-montmorillonite // J. of the Balkan Tribological Association. – 2007. – Vol. 13, N 3. – P. 360-366.



- [34] Den Gao, Robert B. Heimann. Structure and mechanical properties of superabsorbent poly(acrilamide)-montmorillonite composite hydrogels // *Polymer Gels and Networks*. – 1993. – Vol. 1, N 4. – P. 225-246.
- [35] Pozzo D.C. Reversible shear gelation of polymer–clay dispersions // *J. Colloids and Surfaces*. – 2004. – Vol. 240, N 1-3. – P. 187-198.
- [36] Chigwada G., Wang D., Jiang D., Wilkie C. Transition metal complexes of N-picolyl polyurethane // *J. Polym.* – 2006. – Vol. 91, N 4. – P. 755-762.
- [37] Семенов В.В., Меленкова Н.В., Черепенникова Н.Ф. Функциональные кремний-содержащие иминолы и енамин-кетоны: получение и гидролитическая конденсация // *Журн. прикл. химии*. – 2007. – Т. 80, вып. 4. – С. 663-669.
- [38] Поплевина Н.В. Азотсодержащие карбо- и гетероциклические соединения на основе ацетилзамещенных циклогексанонов и оксоциклогександикарбоксилатов: Автореф. канд. хим. наук. – Саратов, 2009. – 24 с.
- [39] Сомпонг Пирияон. Структура, механические и триботехнические свойства нанокompозитов на основе условно химически модифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена: Автореф. канд. хим. наук. – Томск, 2012. – 24 с.
- [40] Леднев О.Б. Слоистосиликатные нанокompозиты на основе полибутилентерефталата: Автореф. канд. хим. наук. – М., 2006. – 24 с.
- [41] Цурова А.Т. Влияние химического строения органо-модификатора монтмориллонита на физико-химические свойства полиамид-6/слоистосиликатных нанокompозитов: Автореф. канд. хим. наук. – Нальчик, 2014. – 24 с.
- [42] Зайков Г.Е., Ломакин С.М. Композиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2005. – № 1. – С. 17-36.
- [43] Шоранова Л.О., Чуков Н.М., Микитаев А.К. Нанокompозиты на основе простейших полиолефинов // *Наукоемкие технологии*. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 61-71.

## REFERENCES

- [1] Cheng C., Cheng H., Cheng F., Lee Y. Effect of reactive channel functional groups and nanocomposite of nanoscale mesoporous silica on properties of polyimide // *Macromol.* 2006. Vol. 39, N 22. P. 7583-7590.
- [2] Lyisenkov E.A., Gomza Yu.P., Klepko V.V. Структура и ионная проводимость полимерных электролитов на основе полиэтиленгликоля и органо-модифицированного монтмориллонита // *Sb. mater. H Mezhd. konf. po himii i fiziko-himii oligomerov*. Volgograd, 2009. P. 240.
- [3] Gonchar A.N., Shtompel V.I., Savelev Yu.K. Nanokompозиты на основе линейного анионоактивного полиуретанового иономера и монтмориллонита // *Polimern. zhurn.* 2009. N 1. P. 81-88.
- [4] Mashkov Yu.K., Ovchar Z.N., Surikov V.I., Kanistratova L.F. Kompozitsionnyie materialy na osnove politetraftoretilena. M.: Mashinostroenie, 2005. 240 p.
- [5] Borisov V.A., Bedankov A.Yu., Karmakov A.G. i dr. Svoystva polimernykh nanokompозитov na osnove organomodifitsirovannogo Na-montmorillonita // *Plast. massyi*. 2007. N 5. P. 30-33.
- [6] Kahramanov N.T., Kasumova G.Sh., Osipchik V.S., Gadzhieva R.Sh. Iznosostoykie polimernyie materialy. Strukturа i svoystva // *Plast. massyi*. 2017. N 11-12. P. 8-14.
- [7] Petrov V.T. Bentonityi. M.: Nauka, 1980. 273 p.
- [8] Battalova Sh.B. Fiziko-himicheskie osnovy polucheniya i primeneniya katalizatorov i adsorbentov iz bentonitov. Alma-Ata: Nauka, 1986. 168 p.
- [9] Ohlopkova A.A., Popov S.N., Sleptsova S.A. i dr. Polimernyie nanokompозиты tribo-technicheskogo naznacheniya // *Zhurn. strukt. himii*. 2004. N 45. P. 172-175.
- [10] Vorontsov A.S., Liopo V.A., Avdeychik S.V., Kozello A.V. Protsessyi agregatsii dispersnykh chastits modifikatorov polimernykh matrits // *Gornaya mehanika i mashinostroenie*. 2011. N 4. P. 81-85.
- [11] Finevich V.P., Allert N.A., Karpova T.R., Duplyakin V.K. Kompozitsionnyie nanomaterialy na osnove kislotno-aktivirovannykh montmorillonitov // *Ros. him. zhurn. (Zh. Ros. him. obva im. D.I. Mendeleeva)*. 2007. Vol. LI, N 4. P. 69-74.

- [12] Chvalun S.N. Polimernye nanokompozityi // Priroda. 2000. N 7. P. 1-13.
- [13] Tinnus K.M. Plastifikatoryi. M.: Himiya, 1964. 916 p.
- [14] Begieva M.B., Ligidov M.H., Pahomov S.I. Vliyanie modifitsirovannogo N,N'-diallilaminoizogeksanovoy kislotoy Na-montmorillonita na strukturu i svoystva polipropilena // Izv. VUZov. 2015. N 2. P. 53-57.
- [15] Schuler B, Baumstark R, Kirsch S., et al. Structure and properties of multiphase particles and their impact on the performance of architectural coatings // Prog. Org. Coat. 2000. Vol. 40. P. 139-50.
- [16] Hsu-Tung Lu. Synthesis and characterization of amino-functionalized silica nanoparticles // Colloid J. 2013. Vol. 75, N 3. P. 311-318.
- [17] Sokolova Yu.A., Shubanov S.M., Kadyirin L.B., Kalugina E.V. Polimernye nanokompozityi. Struktura. Svoystva // Plast. massyi. 2009. N 3. P. 18-23.
- [18] Maksimov R.D., Gaidukovs S., Zicans J., et al. Nanocomposites based on styrene-acrylate copolymer and organically modified montmorillonite 2 // Mechanics of Composite Materials. 2006. Vol. 42, N 4. P. 353-362.
- [19] Trofimov A.E., Stepanov I.S., Tenkovets A.V. Novyyi podhod k sintezu organo-neorganicheskikh nanokompozitov // Zhurn. prikl. himii. 2007. Vol. 80, N 4. P. 627-631.
- [20] Gardelien F. Synthesis of dense ceramics of single-phase mayenite (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>32</sub>)O // J. Phys. Chem. Ser. B. 2004. Vol. 108, N 30. P. 10678-10686.
- [21] Lin W., Tian X. Synthesis and Properties of New Polyimide-Silica Hybrid Films through both Intrachain and Interchain Bonding // J. Polym. Sci. 2004. Vol. 94, N 2. P. 1229-1232.
- [22] Cheng-Tang O. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler reinforced vulcanized rubber // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 89, N 12. P. 3315-3322.
- [23] Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., et al. Polietilen asosida qiyin yonuvchan kompozitsiyalami yaratish // J. Polym. Sci. 2002. Vol. 40 V, N 23. P. 2661-2666.
- [24] Xia Y., Fan X. Thermomechanical Analysis of Polymer Nanocomposites // J. Polym. Mater. Sci. 2005. Vol. 21, N 3. P. 117-120.
- [25] Gerasin V.A., Bahov F.N., Merekalova N.D. i dr. // Struktura formiruyuschihnya na Na -montmorillonite sloev poverhnostno aktivnyih veschestv i sovsestnost modifitsirovannoy glinyi s poliolefinami // Vysokomolek. soed. 2005. Vol. 47 A, N 9. P. 1635-1651.
- [26] Wei L., Tang T., Huang B. Synthesis and characterization of polyethylene/montmorillonite /composite // J. Polym. Sci. 2004. Vol. 42 A, N 4. P. 941-949.
- [27] Zidi R., Bekri-Abbes I., Srasra E. The effect of monomer and clay proportion on the formation of polypyrrole clay intercalated nanocomposite // Elektronnaya obrabotka materialov. 2016. N 52(4). P. 22-29.
- [28] Anuar K. Metastable phase relation and phase equilibria in the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // J. Preparation and characterization Mater. Sci. 2004. Vol. 10, N 3. P. 255-258.
- [29] Rehab A., Salahuddin N. Synthesis and Characterization of New Reducing Agent Based on Methylmethacrylate-Vinylpyridene Copolymer-Clay Nanocomposites // J. Mater. Sci. 2005. Vol. 399, N 1-2. P. 368-376.
- [30] Ma C.M., Su H.Y., et al. Synthesis and thermal studies of flexible polyurethane nanocomposite forms obtained using nanoclay modified with flame retardant compound // J. Polym. Sci. 2006. Vol. 44, N 9. P. 1076-1089.
- [31] Mehmet Atilla Tasdelen, Wim Van Camp, Eric Goethals, Philippe Dubois, et al. Poly-tetrahydrofuran/Clay Nanocomposites by in situ Polymerization and "Click" Chemistry Processes // Macromol. 2008. Vol. 41. P. 6035-6040.
- [32] Xiong I, Zheng Z., Jifng H., et. al. Organic/inorganic nanocomposites for high temperature // J. Composites. 2007. Vol. 38, N 1. P. 132-137.
- [33] Bedanokov A.Yu., Mikitaev A.K., Borisov V.A., et al. Properties of polymer nanocomposites based on organomodified Na-montmorillonite // J. of the Balkan Tribological Association. 2007. Vol. 13, N 3. P. 360-366.
- [34] Den Gao, Robert B. Heimann. Structure and mechanical properties of superabsorbent poly(acrilamide)-montmorillonite composite hydrogels // Polymer Gels and Networks. 1993. Vol. 1, N 4. P. 225-246.

- [35] Pozzo D. C. Reversible shear gelation of polymer–clay dispersions // *J. Colloids and Surfaces*. 2004. Vol. 240, N 1-3. P. 187-198.
- [36] Chigwada G., Wang D., Jiang D., Wilkie C. Transition metal complexes of N-picolyl polyurethane // *J. Polym.* 2006. Vol. 91, N 4. P. 755-762.
- [37] Semenov V.V., Melenskova N.V., Cherepennikova N.F. i dr. Funktsionalnyie kremniysoderzhaschie iminenolyi i enaminy-ketonyi: poluchenie i gidroliticheskaya kondensatsiya // *Zhurn. prikl. himii*. 2007. Vol. 80, N 4. P. 663-669.
- [38] Poplevina N.V. Azotsoderzhaschie karbo- i geterotsiklicheskie soedineniya na osnove atsetilzameschennyih tsiklogeksanov i oksotsiklogeksandikarboksilatov: Avtoref. kand. him. nauk. Saratov, 2009. 24 p.
- [39] Sompong Piriyaon. Struktura, mehanicheskie i tribotekhnicheskie svoystva nanokompozitov na osnove uslovno himicheskii modifitsirovannogo sverhvyisokomolekulyarnogo polietilena: Avtoref. kand. him. nauk. Tomsk, 2012. 24 p.
- [40] Lednev O.B. Sloistosilikatnyie nanokompozityi na osnove polibutilentereftalata: Avtoref. kand. him. nauk. M., 2006. 24 p.
- [41] Tsurova A.T. Vliyanie himicheskogo stroeniya organomodifikatora montmorillonita na fiziko-himicheskie svoystva poliamid-6/sloistosilikatnyih nanokompozitov: Avtoref. kand. him. nauk. Nalchik, 2014. 24 p.
- [42] Zaikov G.E., Lomakin S.M. Kompozityi ponizhennoy goryuchesti na osnove sloistyih silikatov // *Konstruktsii iz kompozitsionnyih materialov*. 2005. N 1. P. 17-36.
- [43] Shoranova L.O., Chukov N.M., Mikitaev A.K. Nanokompozityi na osnove prosteyshih poliolefinov // *Naukoemkie tehnologii*. 2011. Vol. 12, N 2. P. 61-71.

## Резюме

*М. Б. Әмірзақова, В. Д. Кравцова, Р. Б. Сариева, Р. М. Ыскаков*

### ПОЛИМЕРЛІК КОМПОЗИЦИЯЛАР, ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН МОНТМОРИЛЛОНИТПЕН

Ұсынылған шолуда әдеби деректер көрсетілді қазіргі жай-күйін талдау бойынша зерттеу полимерлік композициялық материалдарды түрлендірілген табиғи минералды монтмориллонитпен ететін арттыру термиялық, беріктік, сондайақ жақсарту электростатикалық қасиеттерін азайту, газ өткізбеуін материалды тұтастай алғанда.

**Түйін сөздер:** полимерлік қоспалар, монтмориллонит, полимерлеу, түрлендіру.

## Summary

*M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova, R. B. Sarieva, R. M. Iskakov*

### POLYMER COMPOSITIONS MODIFIED WITH MONTMORILLONITE

The review of the literature data shows the analysis of the current state of the study of polymer composite materials modified by the natural mineral montmorillonite, contributing to the increase of thermal, strength, and electrostatic properties, reducing the gas permeability of the material as a whole.

**Key words:** polymer compositions, montmorillonite, polymerization, modification.

МАЗМҰНЫ

<i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Бегенова Б.Е., Хакимболатова К.Х.</i> Ультра-, микрофльтрацияға және керіосмосқа арналған жартылай өткізгіш мембраналар.....	6
<i>Батырбеков Е.О., Өмерзакова М.Б.</i> Альгинат микробөлшектеріне тилозин иммобилизациялау.....	25
<i>Сычева Е.С., Мұқанова М.С., Рахымбеков Ж.А., Ю В.К., Мұқанова Г.С.</i> 2-(метиламино)этанолдың және хиолин-8-олдың дитиокарбаматтар синтезі және олардың тамырландырғыш активтілігі.....	31
<i>Висурханова Я.А., Иванова Н.М., Соболева Е.А., Мулдахметов З.М.</i> Мыс нанобөлшектерінде ацетофенонды электрокаталитикалық гидрилеудегі.....	37
<i>Аптазов Н.О., Базарбаев Б.М., Диярова Б.М., Лыгина О.С., Шорагазиева А.Т., Ақылбеков Н.И.</i> Күріш сабаны мен мұнай шламын со-термолиздеу арқылы белсендірілген көмір алу.....	46
<i>Ахметқарімова Ж.С., Жақсыбаева Г.Ш., Мейрамов М.Ф., Мусина Г.Н., Богжанова Ж.К.</i> Коксохимия өндірісінде антрацен майының компоненттік құрамын анықтауда хроматографиялық әдістемені оңтайландыру.....	52
<i>Ергожин Е.Е., Калиева Б.К., Калмуратова К.М., Садықов К.А., Бегенова Б.Е.</i> Өсімдік шикізаты мен глицидилметакрилат негізіндегі алынған сульфокатиониттермен $Co^{2+}$ иондарын бөліп алу.....	59
<i>Харламова Т.В.</i> Табиғи қосылыстар химиясындағы микротолқынды экстракциялаудың «жасыл» бағыттары. 2-ші хабарлама: Микротолқынды экстракцияның экологиялық факторлері.....	63
<i>Аптазов Н.О., Турманов Р.А., Жаппарбергенов Р.У., Диярова Б.М., Лыгина О.С., Шурагазиева А.Т., Ақылбеков Н.И.</i> Күріш қауызы мен мұнай шламын со-термолиздеу арқылы белсендірілген көмір алу.....	77
<i>Сатаева С.С., Иманғалиева А.У.</i> Атырау мұнай өңдеу зауытындағы күкірттің физика-химиялық көрсеткіштері.....	84
<i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А.</i> Әртүрлі органикалық қосылыстар негізінде палладийді сорбциялық бөліп алу.....	92
<i>Елемесова Ж.К., Шен Р.</i> Металлоорганикалық құрылым негізіндегі энергетикалық отындар: аммоний мен магний нитратының жануына әсері.....	98
<i>Сатаева С.С., Иманғалиева А.У.</i> Мұнай қалдықтарын күкіртті цемент алуда қолдану.....	113
<i>Матаев М.М., Саксена С.М., Абишева Н.Б., Турсинова Ж.И., Абдраймова М.Р., Онолбек Г.С.</i> $Gd_{(1-x)}CaCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ , $Gd_{(1-x)}MgCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ , ( $x=0,5-0,7$ ) құрамды хромит – феррит гадолинийдің синтезі мен рентгенографиялық талдауы.....	120
<i>Ұсманов С., Омарова Г.Т., Байбацаева Ш., Рамазанова Э.Н., Толқын Б., Махмұдов Р.У., Ұсманов Х.С.</i> Байытылған тыңайтқыштардың физикалық-химиялық және тауарлық қасиеттері.....	128
<i>Джакупова Ж.Е., Жатқанбаева Ж.К., Берденов С.М.</i> Мұнайдың ығыстыруын арттыру үшін аса тұтқырлы мұнайлардың физика-химиялық ерекшеліктерін зерттеу.....	140
<i>Өмірзақова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Ысқаков Р.М.</i> Алициклді полиамид пен табиғи минералды монтмориллонит негізіндегі қосылыстар.....	149
<i>Малмакова А.Е., Ю В.К., Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Сейлханов Т.М.</i> 1-(3-бутоксипропил)пиперидин-4-он пиперазин орынбасқан биспидин туындыларының синтоны ретінде.....	160
<i>Пірәлиев К.Д., Омарова Р.А., Бошкаева А.К., Дюсенова Н.Ж., Бекежанова Ф.А., Ахметова Г.С.</i> Кванттық химия әдістерінің көмегімен пиперидин туындысын талдау.....	172
<i>Чернякова Р.М., Жусипбеков Ө.Ж., Әбетаева С.А.</i> $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O - FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ жүйелерінің ягр-спектрлік әдісі бойынша зерттеулер.....	183
<i>Өмірзақова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Ысқаков Р.М.</i> Полимерлік композициялар, түрлендірілген монтмориллонитпен.....	195

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Бегенова Б.Е., Хакимболатова К.Х.</i> Полупроницаемые мембраны для ультра-, микрофльтрации и обратного осмоса.....	6
<i>Батырбеков Е.О., Умерзакова М.Б.</i> Имобилизация тилозина на альгинатных микрочастицах.....	25
<i>Сычева Е.С., Муканова М.С., Рахимбеков Ж.А., Ю В.К., Муканова Г.С.</i> Синтез и корнеобразующая активность дитиокарбаматов на основе 2-(метиламино)этанол и хинолин-8-ола.....	31
<i>Висурханова Я.А., Иванова Н.М., Соболева Е.А., Мулдахметов З.М.</i> Наночастицы меди в электрокаталитическом гидрировании ацетофенона.....	37
<i>Аптазов Н.О., Базарбаев Б.М., Диярова Б.М., Лыгина О.С., Шурагазиева А.Т., Акылбеков Н.И.</i> Получение активированного угля со-термолизом рисовой соломы и нефтешлама.....	46
<i>Ахметкаримова Ж.С., Жаксыбаева Г.Ш., Мейрамов М.Г., Мусина Г.Н., Богжанова Ж.Қ.</i> Оптимизация хроматографического метода идентификации компонентного состава антраценового масла коксохимического производства.....	52
<i>Ергожин Е.Е., Калиева Б.К., Калмуратова К.М., Садыков К.А., Бегенова Б.Е.</i> Извлечение ионов $Co^{2+}$ сульфокатионитами на основе растительного сырья и глицидилметакрилата.....	59
<i>Харламова Т.В.</i> «Зеленые» направления микроволновой экстракции в химии природных соединений. Сообщение 2: Факторы экологичности микроволновой экстракции.....	63
<i>Аптазов Н.О., Турманов Р.А., Жаппарбергенов Р.У., Диярова Б.М., Лыгина О.С., Шурагазиева А.Т., Акылбеков Н.И.</i> Получение активированного угля со-термолизом рисовой шелухи и нефтешлама.....	77
<i>Сатаева С.С., Имангалиева А.У.</i> Исследование физико-химических свойств серы Атырауского нефтеперерабатывающего завода.....	84
<i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А.</i> Сорбционное извлечение палладия на основе различных органических соединений.....	92
<i>Елемесова Ж.К., Шен Р.</i> Энергетическое топливо на основе металлоорганических каркасов: влияние на горение состава нитрата аммония и магния.....	98
<i>Сатаева С.С., Имангалиева А.У.</i> Использование нефтяных отходов для получения серного цемента.....	113
<i>Матаев М.М., Саксена С.М., Абишева Н.Б., Турсинова Ж.И., Абдраймова М.Р., Оналбек Г.С.</i> Синтез и рентгенографическое исследование хромита – феррита гадолиния состава $Gd_{(1-x)}MeCr_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (Me = Ca, Mg, $x \approx 0,7$ ).....	120
<i>Усманов С., Омарова Г.Т., Байбацаева Ш., Рамазанова Э.Н., Толкын Б., Махмудов Р.У., Усманов Х.С.</i> Физико-химические и товарные свойства обогащенных удобрений.....	128
<i>Джакупова Ж.Е., Жатканбаева Ж.К., Берденов С.М.</i> Исследование физико-химических особенностей высоковязких нефтей для повышения нефтевытеснения.....	140
<i>Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Искаков Р.М.</i> Композиции на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита.....	149
<i>Малмакова А.Е., Ю В.К., Пралиев К.Д., Искакова Т.К., Сейлханов Т.М.</i> Новые производные пиперазинзамещенного биспидина на основе 1-(3-бутоксипропил)-4-оксопиперидина.....	160

<i>Прашев К.Д., Омарова Р.А., Бошкаева А.К., Дюсенова Н.Ж., Бекежанова Ф.А., Ахметова Г.С.</i> Анализ производных пиперидина с помощью методов квантовой химии.....	172
<i>Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж., Абетаева С.А.</i> Исследование комплексных соединений, полученных в системах $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O - FeSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ , методом ЯГР-спектроскопии.....	183
<i>Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Искаков Р.М.</i> Полимерные композиции, модифицированные монтмориллонитом.....	195

## CONTENTS

<i>Ergozhin E.E., Chalov T.K., Bezenova B.E., Khakimbatolova K.Kh.</i> Semi-permeable membranes for ultra-, microfiltration and reverse osmosis.....	6
<i>Batyrbekov E.O., Umerzakova M.B.</i> Immobilization of tilozine on alginate microparticles.....	25
<i>Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Rakhimbekov Zh.A., Yu V.K., Mukanova G.S.</i> Synthesis and root-forming activity of dithiocarbamates based on the 2-(methylamino)ethanol and quinoline-8-ol.....	31
<i>Visurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Soboleva E.A., Muldakhmetov Z.M.</i> Copper nanoparticles in the electrocatalytic hydrogenation of acetophenone.....	37
<i>Appazov N.O., Bazarbayev B.M., Diyarova B.M., Lygina O.S., Shuragazyeva A.T., Akyzbekov N.I.</i> Obtaining activated carbon by co-thermolysis of rice straw and oil sludge.....	46
<i>Akhmetkarimova Zh.S., Zhaksybaeva G.Sh., Meyramov M.G., Musina G.N., Bogzhanova Zh.K.</i> Optimization chromatography method to identify the compounds anthracene oil of coke chemical production.....	52
<i>Ergozhin E.E., Kalieva B.K., Kalmuratova K.M., Sadykov K.A., Bezenova B.E.</i> Extraction of $\text{Co}^{2+}$ ions by sulfocationionites based on vegetable raw materials and glycidylmethacrylate.....	59
<i>Kharlamova T.V.</i> "Green" directions microwave extraction in chemistry of natural compounds. 2-nd Report: Environmental factors of microwave extraction.....	63
<i>Appazov N.O., Turmanov R.A., Zhapparbergenov R.U., Diyarova B.M., Lygina O.S., Shuragazyeva A.T., Akyzbekov N.I.</i> Obtaining of activated carbon by co-thermolysis of rice husk and oil sludge.....	77
<i>Satayeva S.S., Imangaliyeva A.U.</i> Study of physical and chemical properties of the sulfur of Atyrau oil refinery.....	84
<i>Ergozhin E.E., Chalov T.K., Melnikov Ye.A.</i> Sorption extraction of palladium based on various organic compounds.....	92
<i>Yelemessova Zh.K., Shen R.</i> Metal-organic Frameworks based energy propellant: Effect on Combustion of Ammonium Nitrate and Magnesium composition.....	99
<i>Satayeva S.S., Imangaliyeva A.U.</i> The use of oil waste to produce sulfur cement.....	113
<i>Mataev M.M., Saxena S.M., Abisheva N.B., Tursinova Zh.Y., Abdraimova M.R., Onalbek G.S.</i> Synthesis and X-ray study of chromite – gadolini ferrite composition $\text{Gd}_{(1-x)}\text{MeCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (Me = Ca, Mg, $x \approx 0,7$ ).....	120
<i>Usmanov S., Omarova G.T., Baibachshayeva Sh., Ramazanova E.N., Tolkyn B., Makhmudov R.U., Usmanov H.S.</i> Physical-chemical and product properties of the enriched fertilizers.....	128
<i>Jakupova Zh.E., Zhatkanbayeva Zh.K., Berdenov S.M.</i> Research of physical and chemical features of high viscous oils to increase of oil displacement.....	140
<i>Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B., Iskakov R.M.</i> Compositions based on alicyclic polyimide and natural mineral montmorillonite.....	149
<i>Malmakova A.Ye., Yu V.K., Praliyev K.D., Iskakova T.K., Seilkhanov T.M.</i> 1-(3-butoxypropyl) piperidin-4-one as a synthone of piperazine-substituted derivatives of bispidine.....	160
<i>Praliyev K.D., Omarova R.A., Boshkayeva A.K., Dyussenova N.Zh., Bekezhanova F.A., Akhmetova G.S.</i> Analysis of piperidine derivatives using methods quantum chemistry.....	172
<i>Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Abetaeva S.A.</i> Research of complex compounds obtained in the $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ systems, by the method of YGR-spectroscopy.....	183
<i>Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B., Iskakov R.M.</i> Polymer compositions modified with montmorillonite.....	195

## 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 19.09.2019.  
Формат 70x100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. 13,2 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.