

ISSN 2710-1185 (Online)

ISSN 1813-1107 (Print)

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»

1 (73)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2021 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2021

Журналдың бас редакторы

Бас директор
Д. Е. Фишер

Бас редактордың орынбасары

Ө.Ж. Жүсіпбеков, проф., т. ғ.д., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі
Б.Н. Абсадыков, проф., т. ғ.д., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі

Редакция кеңесінің мүшелері:

А.Р. Хохлов, РҒА акад., (Ресей); **М.П. Егоров**, РҒА акад., (Ресей); **В.С. Солдатов**, ҰҒА (Беларусь); **Е.Ф. Панарин**, РҒА корр.-мүшесі (Ресей); **М.Ж. Жұрынов**, ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **И.К. Бейсембетов**, ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **Қ.Ж. Пірәлиев**, ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **Д.Х. Халиков**, ТРҒА академигі (Тәжікстан Республикасы); **Э.Б. Зейналов**, Әзірбайжан ҰҒА корр.-мүшесі; (Әзірбайжан); **Брахим Елоуди**, Де Ла Рошель университетінің проф. (Франция Республикасы); **В.М. Дембицкий**, РЖҒА акад., х.ғ.д., проф.; (Ресей), **Х. Темель**, Дикле университеті проф. (Түркия Республикасы); **Б.С. Закиров**, Өзбекстан Республикасы ҒА, х.ғ.д., проф. (Өзбекстан Республикасы); **Г.А. Мун**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **К.Б. Ержанов**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **Б.Т. Өтелбаев**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **В.К. Ю**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **Л.А. Каюкова**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **А.Е. Малмакова**, PhD докторы (бас ғылыми хатшысы).

«Қазақстанның химия журналы»

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Құрылтайшы: Еңбек Қызыл Ту орденді Ө.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты

Тіркеу: Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық келісім министрлігінде № 3995-Ж 2003 жылғы 25-маусымдағы

2003 жылы құрылған. Жылына 4 рет шығады.

Редакцияның мекен-жайы: 050010 (A26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,
Ш. Уалиханов көшесі, 106. тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31.
ics_rk@mail.ru

© АҚ «Ө.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты», 2021

«Қазпошта» АҚ-ның газет-журналдар каталогында немесе оның қосымшаларында
жазылу индексі **75241**.

Главный редактор

Генеральный директор

Д. Е. Фишер

Заместитель главного редактора

У.Ж. Джусипбеков, проф., д.т.н., член-корр. НАН РК,

Б. Н. Абсадыков, проф., д.т.н., член-корр. НАН РК

Редакционная коллегия:

А.Р. Хохлов, акад. РАН (Россия); **М.П. Егоров**, акад. РАН (Россия); **В.С. Солдатов**, акад. НАН Беларуси (Беларусь); **Е.Ф. Панарин**, член-корр. РАН (Россия); **М.Ж. Журинов**, акад. НАН РК (Республика Казахстан); **И.К. Бейсембетов**, акад. НАН РК (Республика Казахстан); **К.Д. Пралиев**, акад. НАН РК (Республика Казахстан); **Д.Х. Халиков**, акад. АН Республики Таджикистан (Таджикистан); **Э.Б. Зейналов**, член-корр. НАН Азербайджана (Азербайджан); **Брахим Елоуди**, проф. Университета Де Ла Рошеля (Французская Республика); **В.М. Дембицкий**, акад. РАЕН, д.х.н., проф. (Россия); **Х. Темель**, проф. Университета Дикле (Турецкая Республика); **Б.С. Закиров**, д.х.н., проф. (Республика Узбекистан); **Г.А. Мун**, д.х.н., проф. (Республика Казахстан); **К.Б. Ержанов**, д.х.н., проф. (Республика Казахстан); **Б.Т. Утельбаев**, д.х.н., проф. (Республика Казахстан); **В.К. Ю**, д.х.н., проф. (Республика Казахстан); **Л.А. Каюкова**, д.х.н., проф. (Республика Казахстан); **А. Е. Малмакова**, доктор PhD (отв. секретарь).

«Химический журнал Казахстана».

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Учредитель: Ордена Трудового Красного Знамени Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова.

Регистрация: Министерство культуры, информации и общественного согласия Республики
Казахстан № 3995-Ж от 25 июня 2003 г.

Основан в 2003 г. Выходит 4 раза в год.

Адрес редакции: 050010 (A26F3Y1), г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,
тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31.
ics_rk@mail.ru

© АО «Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова», 2021

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

Editor in Chief

General director

D.E. Fisher

Deputy of Editor in Chief

U.Zh. Dzhusipbekov, Prof., Doctor of Technical Sciences,

Corr. Member of NAS RK (Republic of Kazakhstan);

B.N. Absadykov, Prof., Doctor of Technical Sciences,

Corr. Member of NAS RK (Republic of Kazakhstan);

Editorial board:

A.R. Khokhlov, Academician of RAS (Russia), **M.P. Egorov**, Academician of RAS (Russia), **V.S. Soldatov**, Academician of NAS of Belarus (Belarus); **E.F. Panarin**, Corr. Member of RAS (Russia); **M.Zh. Zhurinov**, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **I.K. Beisembetov**, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **K.D. Praliyev**, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **D.Kh. Khalikov**, Academician of ASRT (Tajikistan); **E.B. Zeynalov**, Corr. Member of NAS of Azerbaijan (Azerbaijan); **Brahim Elouadi**, Prof. of University De La Rochelle (French Republic); **V.M. Dembitsky**, Academician of the RANS, Doctor of Chemical Sciences, Prof.; **H. Temel**, Prof. of Dicle University (Republic of Turkey); **B.S. Zakirov**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Republic of Uzbekistan); **G.A. Mun**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Republic of Kazakhstan); **K.B. Erzhanov**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Republic of Kazakhstan); **B.T. Utelbaev**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Republic of Kazakhstan); **V.K. Yu**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Republic of Kazakhstan); **L.A. Kayukova**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Republic of Kazakhstan); **A.E. Malmakova**, Doctor PhD (executive sekretary)

«Chemical Journal of Kazakhstan»

ISSN 2710-1185 (Online);

ISSN 1813-1107 (Print)

Founder: Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov.

Registration: Ministry of Culture, Information and Public Accord of the Republic of Kazakhstan No. 3995-Ж dated June 25, 2003 year.

«Chemical Journal of Kazakhstan» was founded in 2003 year, publishes four issues in a year.

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.
ics_rk@mail.ru

© JSC «Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov», 2021.

УДК 547.53.554+541.183.3

Е. Е. ЕРГОЖИН, Т. К. ЧАЛОВ, К. Х. ХАКИМБОЛАТОВА*,
Т. В. КОВРИГИНА, Е. А. МЕЛЬНИКОВ

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

*E-mail: ics_kamila@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ ИСХОДНОЙ ВОДЫ НА НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Аннотация. Разработана технологическая схема и техническая документация на изготовление испытательного стенда с производительностью по очищенной воде – 300 л/ч. Проведены длительные испытания на испытательном стенде, а также анализ качества отобранной воды до очистки, с применением прибора электромагнитной обработки и без него. В результате проведенных испытаний обнаружено, что общее солесодержание после обратноосмотической установки снизилось с 535,5 до 30,0 мг/л, а в воде с применением магнитной обработки воды – с 535,5 до 12,7. При этом рН в первом случае варьировался с 8,3 до 6,2, во втором – с 8,3 до 6,44.

Установлено, что использование магнитной обработки воды в опреснении перед установкой обратного осмоса имеет положительный результат, а именно, соли кальция и магния не оседают на обратноосмотических мембранах, тем самым продлевая срок службы обратноосмотических мембран.

Ключевые слова: обратный осмос, безреагентная электромагнитная обработка, производительность, степень очистки, общее солесодержание, жесткость воды.

При работе химических и нефтехимических предприятий одним из важнейших этапов технологических процессов является водоподготовка и получение воды нормативного качества [1,2]. Умягчение воды, т.е. снижение содержания растворимых солей кальция и магния, осуществляют различными способами. Выбор метода умягчения воды определяется исходной жесткостью и ее качеством, необходимым для потребителя, т.е. необходимой глубиной умягчения, экологическими и технико-экономическими соображениями.

В последние годы в Республике Казахстан растет доля использования подземных вод в водоснабжении, в первую очередь, для питьевых целей, потому что, как правило, они не требуют специальной очистки, а в ряде случаев и обеззараживания.

Общим недостатком подземных вод некоторых регионов является повышенная жесткость. В научной литературе имеются данные о так назы-

ваемых «каменных зонах», где источники питьевой воды характеризуются высокой общей минерализацией, где образование у населения камней в почках имеет местный экзогенный характер.

На крупных предприятиях химической и нефтехимической промышленности в основном используется умягчение воды методом обратного осмоса [3]. Следует отметить, что известные способы водоподготовки требуют больших энергетических затрат, которые обуславливают значительное увеличение количества сжигаемого топлива, и как следствие, поступление в атмосферный воздух значительных объемов продуктов сгорания топлива в промышленных печах. В данном случае изменяется состав атмосферного воздуха, часто приближая концентрации токсичных веществ к опасным по биологическому действию на биосистемы. При сжигании различных видов топлива в стационарных топливосжигающих установках в атмосферу поступает значительное количество токсичных веществ- это твердые частицы (зола, пыль, сажа), оксиды серы (SO_2 и SO_3), азота (NO и NO_2), а также в меньших количествах монооксид углерода (CO), альдегиды (в основном HCHO), органические кислоты (CH_3COOH и др.).

Из литературных сведений известен метод, применяемый для удаления отложившихся на поверхности труб солей. В основе его лежит метод наложения электромагнитного воздействия различных частот [4]. Используемые в данное время аппараты для магнитной обработки воды типа АМО-25, АМО-ЮО, АМ0200 отличаются высокой мощностью (350-500 Вт), большими габаритами и массой (40-330 кг), а также необходимостью нагревания обрабатываемой воды до 60°C , что связано также со значительными энергетическими затратами.

Нами исследована возможность использования умягчения воды для технологических нужд предприятий химической и нефтехимической промышленности, а также для питьевых нужд с помощью электромагнитного воздействия в диапазоне звуковых частот.

В процессе водоподготовки для технологических нужд ТОО «ПетроКазахстан Ойл Продактс» (ТОО «ПКОП») на базе АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» проведены лабораторные испытания обратноосмотической установки умягчения воды с использованием электромагнитной обработки и без нее.

Целью работы является исследование эффективности безреагентной электромагнитной обработки исходной воды перед установкой химподготовки (секция 3100) ТОО «ПКОП».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом обратного осмоса можно обессоливать воду с различным содержанием солей [5,6]. Вода с исходным солесодержанием 0,3–1,0 г/л может быть на одной ступени обратного осмоса обессолена до 5–10 мг/л, т. е. примерно в сто раз, что соответствует селективности распространенных

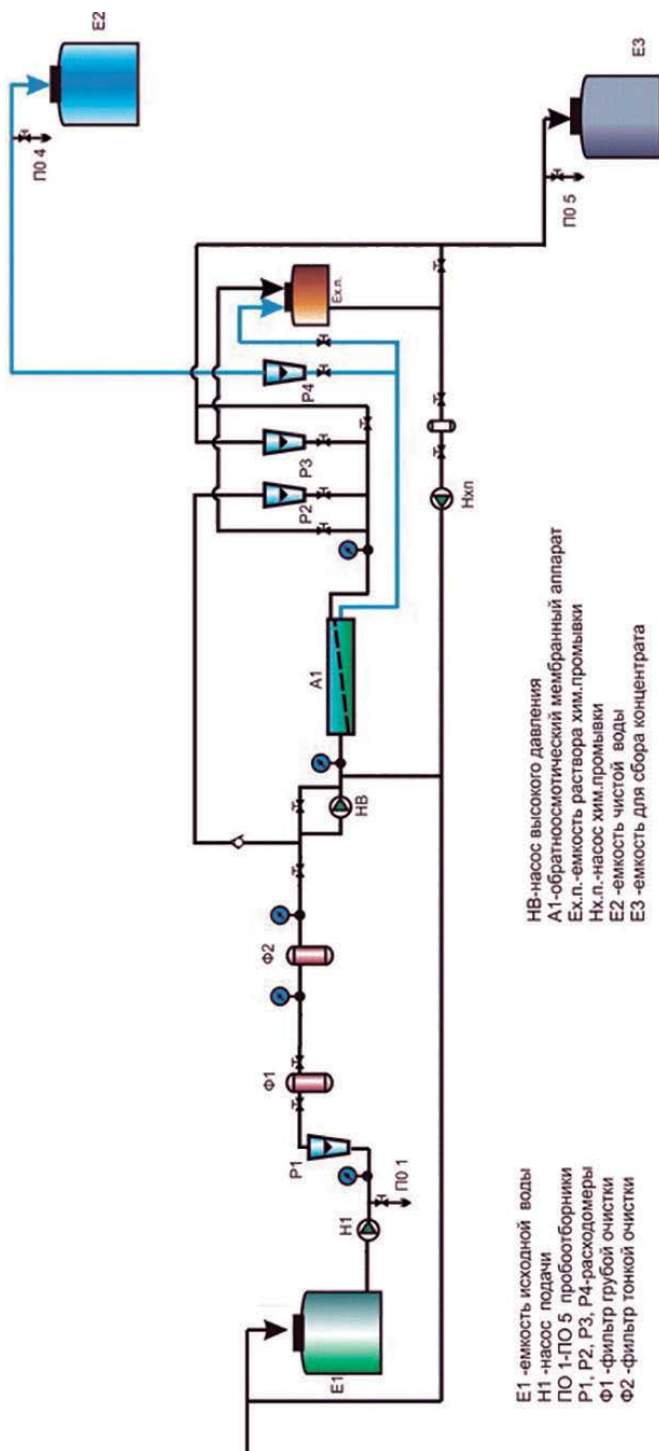
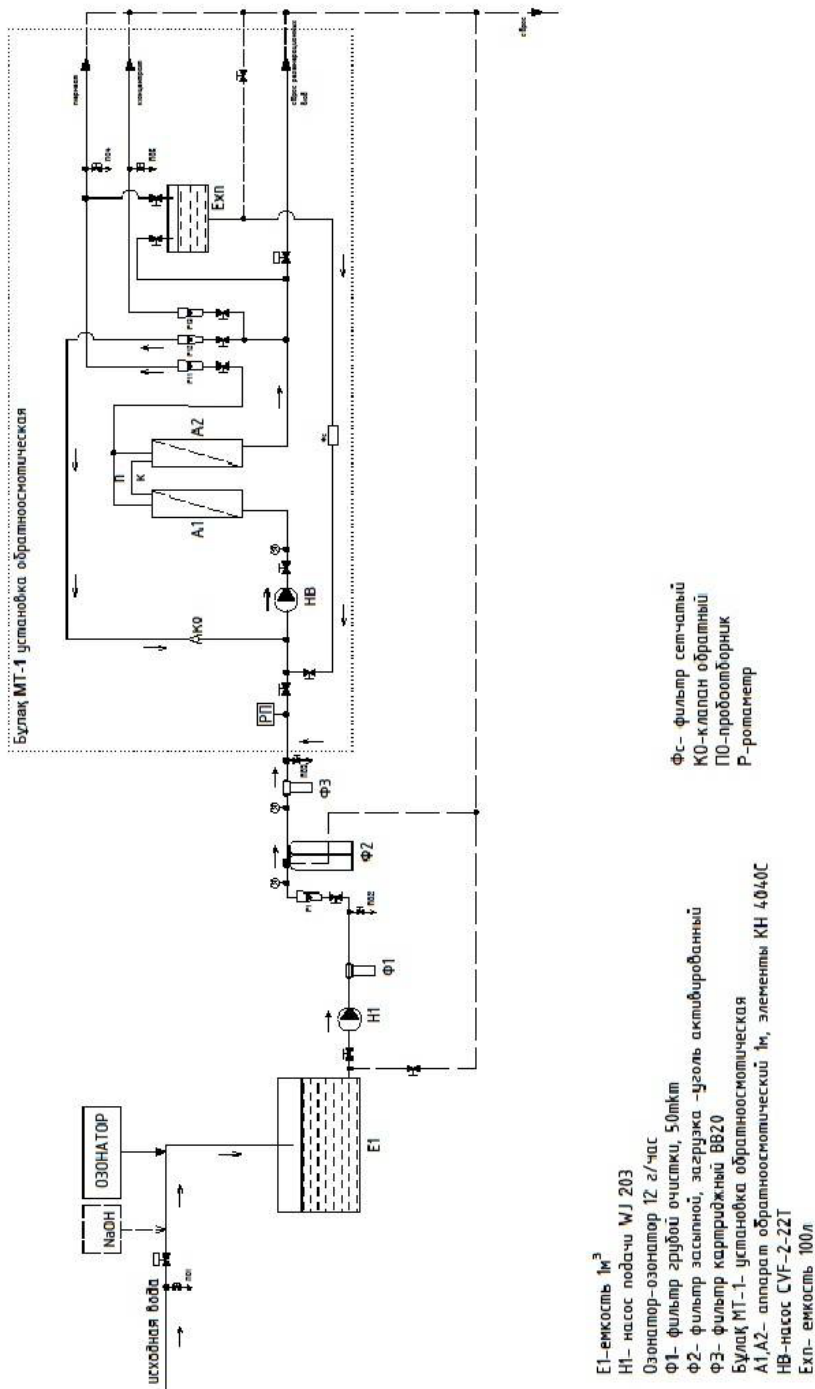


Рисунок 1 – Схема экспериментального обратноосмотического стенда



Е1-емкость 1м³
Н1- насос подачи 1м³/203
Озонатор-озонатор 12 г/час
Ф1- фильтр грубой очистки, 50мкм
Ф2- фильтр засыпной, загрузка - уголь активированный
Ф3- фильтр картриджный ВВ20
Булак МТ-1- установка обратноосмотическая
А1,А2- аппарат обратноосмотический 1м, элементы КН 4040С
НВ-насос СВФ-2-22Т
Ехп- емкость 100л

Фс- фильтр сетчатый
КО-к-клапан обратный
ПО-пробоотборник
Р-роллентер

Рисунок 2 – Технологическая схема пилотной обратноосмотической установки

промышленных обратноосмотических мембран. В случаях, когда не требуется такая глубина обессоливания, могут быть применены менее селективные обратноосмотические мембраны для низконапорного обратного осмоса, обладающие большей удельной производительностью.

Схема обратноосмотического стенда представлена на рисунке 1: сточная вода поступает в исходную емкость, из которой насосом подается на фильтр предварительной грубой очистки с рейтингом фильтрации 50-80 мкм, затем на фильтр тонкой очистки (5 мкм), далее на обратноосмотическую установку, состоящую из одного мембранного модуля. Очищенная вода поступает в емкость чистой воды, а концентрат в емкость для сбора концентрата. Перед фильтрами и после фильтров установлены манометры, а после каждого этапа очистки – пробоотборник. Расход пермеата, концентрата контролируется по расходомерам.

Разработана технологическая схема пилотной обратноосмотической установки (рисунок 2). Обратноосмотическая установка для опреснения воды представляет собой конструкцию, на раме которой размещены мембранные аппараты, шкаф управления и насос высокого давления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработана проектно-конструкторская документация на изготовление опытной установки, включающей узел обратноосмотического опреснения воды, совмещенный с генератором импульсного электромагнитного поля. При снижении объема концентрата, увеличивается концентрация всех солей в нем, а именно, находящиеся в концентрате соли жесткости образуют микрорекристаллы с выделением их на поверхности мембранного элемента. В результате, производительность установки резко уменьшается, а мембранные элементы необходимо подвергать «химической» промывке или замене. Решить эту проблему можно либо с помощью реагентов, вводимых в исходную воду, либо при помощи импульсной электромагнитной обработки воды в процессе обратного осмоса. Для выполнения этой задачи необходимо создать условия, когда только зарождающиеся микрорекристаллы солей жесткости будут находиться в воде как бы на «магнитной подушке», без выделения их на поверхности мембраны.

Механизм действия магнитного поля. Принцип действия существующих магнитных аппаратов умягчения воды основан на комплексном многофакторном воздействии магнитного поля, генерируемого постоянными магнитами или электромагнитами на растворенные в воде гидратированные катионы металлов и структуру гидратов и водных ассоциатов, что приводит к изменению скорости электрохимической коагуляции (слипания и укрупнения) дисперсных заряженных частиц в потоке намагниченной жидкости и образованию многочисленных центров кристаллизации, состоящих из кристаллов практически одинакового размера.

В процессе магнитной обработки воды происходят несколько процессов:

- смещение электромагнитным полем равновесия между структурными компонентами воды и гидратированными ионами;
- увеличение центров кристаллизации растворенных в воде солей в заданном объеме воды на микровключениях из дисперсных феррочастиц;
- изменение скорости коагуляции и седиментации дисперсных частиц в обрабатываемом магнитном поле потоке жидкости.

Экспериментально доказано, что на неподвижную воду магнитные поля действуют гораздо слабее, поскольку обрабатываемая вода обладает некоторой электропроводностью, при ее перемещении в магнитных полях генерируется небольшой электрический ток. Данный способ обработки движущейся в потоке воды часто обозначается магнитогидродинамической обработкой (МГДО). С использованием современных методов МГДО можно добиться такого эффекта в водоподготовке, как создание локального увеличения концентрации ионов в локальном объеме воды (для преобразования избыточного содержания ионов солей жесткости в тонкодисперсную кристаллическую фазу и предотвращения выпадения солей на поверхности трубопроводов и теплообменного оборудования).

Конструктивно большинство аппаратов магнитной обработки воды представляют собой магнитодинамическую ячейку, изготавливаемую в виде полого цилиндрического элемента из ферромагнитного материала, с магнитами внутри, врезающегося в водопроводную трубу с помощью фланцевого или резьбового соединения с кольцевым зазором, площадь поперечного сечения которого не меньше площади проходного сечения, подводящего и отводящего трубопроводов, что не приводит к существенному падению давления на выходе аппарата. В результате ламинарного стационарного течения электропроводящей жидкости, каковой является вода, в магнитодинамической ячейке, находящейся в однородном поперечном магнитном поле с индукцией B_0 , генерируется сила Лоренца, величина которой зависит от заряда q частицы, скорости ее движения u и индукции магнитного поля B . Сила Лоренца направлена перпендикулярно скорости движения жидкости и к линиям индукции магнитного поля B , в результате чего заряженные частицы и ионы в потоке жидкости движутся по окружности, плоскость которой перпендикулярна линиям вектора B . Таким образом, выбирая необходимое расположение вектора магнитной индукции B относительно вектора скорости потока жидкости, можно целенаправленно воздействовать на ионы солей жесткости Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , перераспределяя их в заданном объеме водной среды.

Выпускаемые промышленностью аппараты магнитной обработки воды подразделяются на электромагнитные (АМО) и использующие постоянные магниты системы (ГМС), магнитные преобразователи Максмир, МПВ, MWS, ММТ и активаторы воды серий АМП, МПАВ, МВС, КЕМА бытового и промышленного назначения. Большинство из них схожи по конструкции и

принципу действия ГМС выгодно отличаются от магнитных устройств на основе электромагнитов и магнитотвердых ферритов, поскольку при их эксплуатации отсутствуют проблемы, связанные с потреблением электроэнергии и с ремонтом при электрическом пробое обмоток электромагнита.

Противонакипной эффект при магнитной обработке воды зависит от состава обрабатываемой воды, напряженности магнитного поля, скорости движения воды, продолжительности ее пребывания в магнитном поле и других факторов. В целом, противонакипной эффект при магнитной обработке воды усиливается с повышением температуры обрабатываемой воды; при более высоком содержании ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} ; с увеличением значения pH воды: а также при уменьшении общей минерализации воды.

При движении потока молекул воды в магнитном поле перпендикулярно силовым линиям магнитного поля, вдоль оси Y (см. вектор V), будет возникать момент сил F1, F2 (сила Лоренса), пытающихся развернуть молекулу в горизонтальной плоскости (рисунок 3). При движении молекулы в горизонтальной плоскости, вдоль оси Z, будет возникать момент сил в вертикальной плоскости. Но полюса магнита будут всегда препятствовать повороту молекулы, и поэтому тормозить движение молекул перпендикулярно линиям магнитного поля. Это приводит к тому, что в молекуле воды, помещенной между двумя полюсами магнита остается только одна степень свободы – колебание вдоль оси X – силовых линий приложенного магнитного поля. По всем остальным координатам движение молекул воды будет ограниченным: молекула воды становится «зажатой» между полюсами

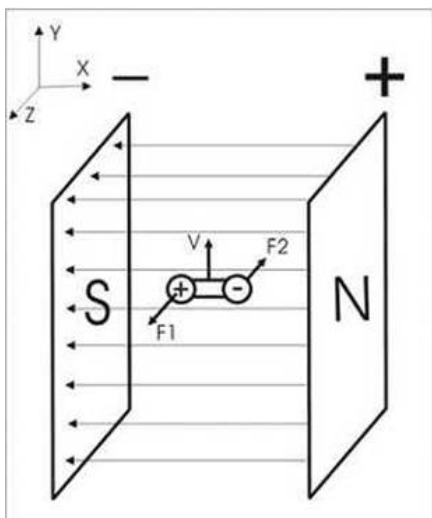


Рисунок 3 – Поведение молекулы воды в магнитном поле

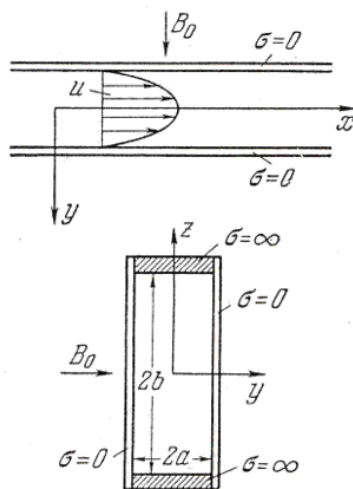


Рисунок 4 – Схема магнитогидродинамической ячейки

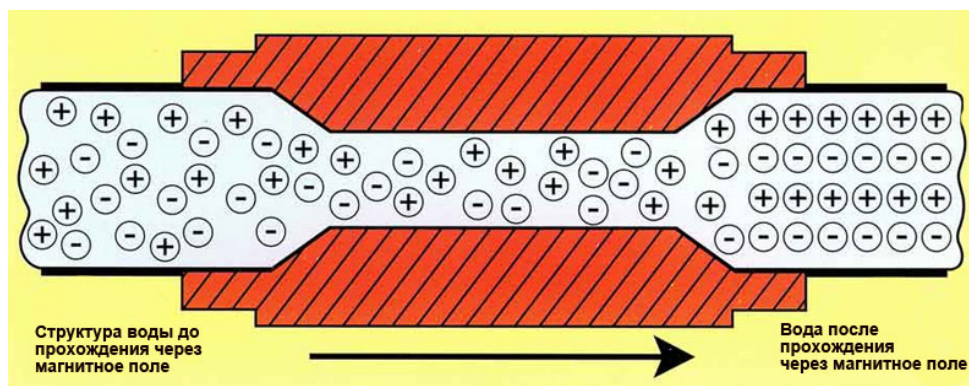


Рисунок 5 – Структура воды до и после прохождения через магнитное поле

магнита, совершая лишь колебательные движения относительно оси X. Определенное положение диполей молекул воды в магнитном поле вдоль силовых линий поля будет сохраняться, тем самым делая расположение диполей воды более упорядоченным (рисунки 4, 5).

Электромагнитный преобразователь предназначен для очистки и защиты от отложений солей жесткости. Может использоваться как самостоятельно, так и в качестве дополнения к уже имеющимся системам водоподготовки. В блоке управления расположена печатная плата с мощным электромагнитом и микропроцессором, который генерирует электромагнитные импульсы и управляет изменением диапазона частот от 1 до 25-50 кГц. Электромагнитные волны различной длины и меняющейся во времени амплитуды и частоты передаются по проводам-излучателям. Электромагнитный импульс концентрируется в объеме воды, протекающей в трубопроводе, в том месте, где установлена катушка. Под воздействием электромагнитных волн, двухвалентные катионы кальция и магния теряют возможность взаимодействовать с анионами и образовывать нерастворимые соединения. Преобразованные катионы кальция и магния теряют возможность кристаллизоваться и выпасть в осадок. Химический и минеральный состав воды при этом не меняется.

При выполнении данной работы использовали прибор электромагнитной обработки воды серии «Термит».

Серия «Термит» – прибор настенного типа. Принцип работы состоит в создании низкочастотных сигналов переменной частоты диапазона 1-10 кГц, поступающим по проводам-излучателям, намотанным по определенной схеме и последовательности на входные или обратные трубопроводы защищаемой системы (оборудования), и концентрируемым в объеме протекающей воды. Создаваемое динамическое электромагнитное поле изменяет структуру кристаллов солей переменной жесткости, которые вследствие этого не оседают на внутренней поверхности трубопроводов и т.д., а уже имеющиеся отложения постепенно разрушаются и удаляются потоком воды.

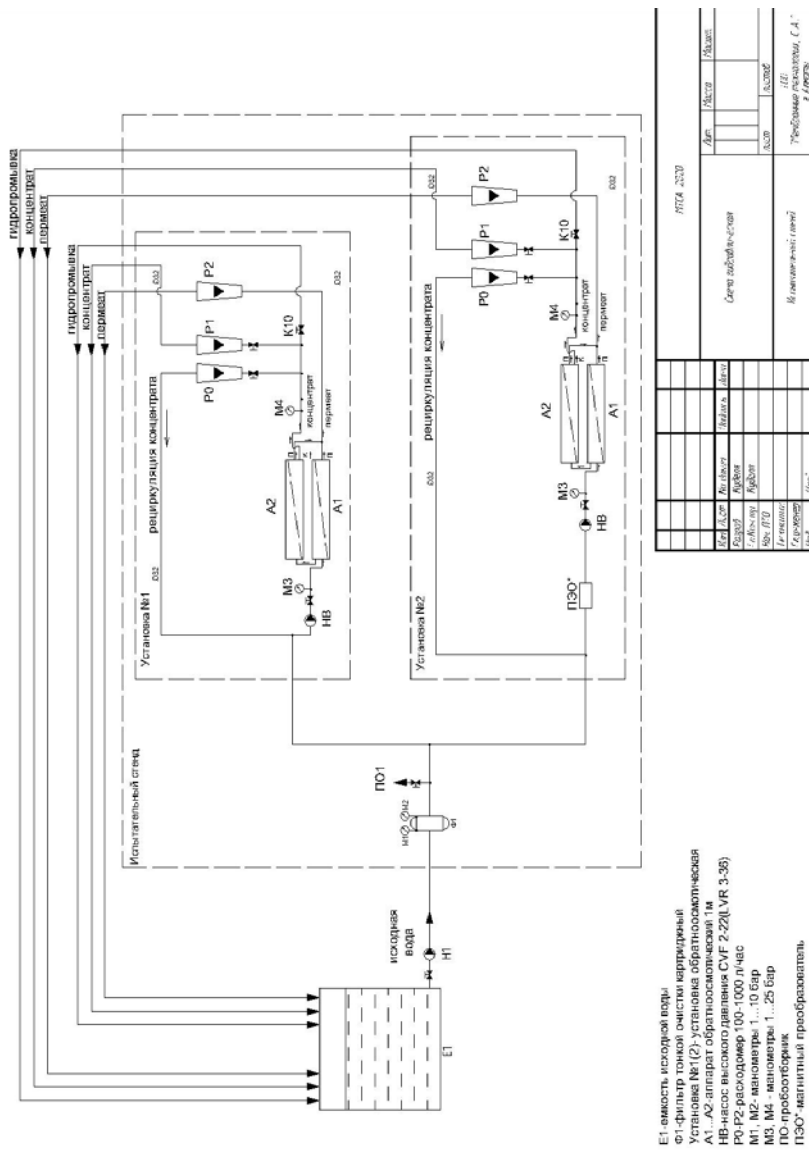


Рисунок 6 – Технологическая схема испытательного стенда

Для проведения длительных испытаний технологии магнитно-импульсной обработки воды был разработан комплект документов на испытательный стенд, включающий в себя две обратноосмотические установки, одна из которых снабжена ПЭО. Технологическая схема представлена на рисунке 6, по которой исходная вода поступает в емкость Е1, из емкости вода подается на две обратноосмотические установки. Перед насосом высокого давления – после точки врезки рециркуляционной линии – на одной установке на трубопроводе устанавливается прибор электромагнитной обработки воды ПЭО. Испытательный стенд работает по замкнутой схеме, т.е. пермеат и рассол (концентрат) возвращаются в исходную емкость. Контролируемые параметры испытательного стенда: производительность по пермеату, концентрату, рециркуляционной линии, перепад давления на каждом тракте, TDS в исходной воде, в пермеате и концентрате.

Описание работы линии обратной промывки обратноосмотических элементов представлена на рисунке 7.

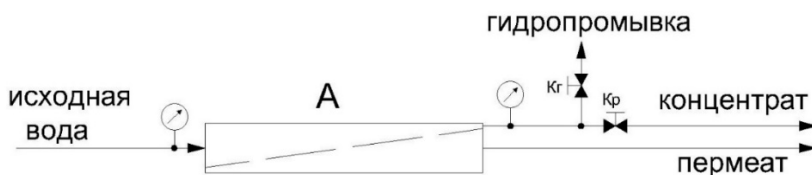


Рисунок 7– Схема гидропромывки обратноосмотических элементов

В соответствии с рисунком 7 для работы обратноосмотического аппарата – А (в режиме опреснения) необходимо создать рабочее давление. Это достигается тем, что прикрывается кран Кр, растет давление на манометрах (до определенного рабочего значения) и начинается процесс обратного осмоса. Через мембрану продавливается исходная вода и в центральный патрубок выходит пермеат. Так как кран Кр является регулировочным, он остается в этом положении – что является рабочим режимом для данного обратноосмотического аппарата – А (рисунок 6). Итак остальной поток проходит вдоль мембраны, концентрирует соли и с патрубком на периферии выходит концентрат. При рабочем режиме на поверхности мембраны образуются микрочастицы солей в потоке концентрата. Периодически для смыва этих частиц проводится гидропромывка, открывается кран - Кг, увеличивается поток, идущий по поверхности мембраны, что позволяет смыть частички солей с поверхности мембраны. Наш технологический стенд спроектирован в соответствии с технологическими требованиями для обратноосмотических элементов. Он оборудован краном гидропромывки, который был использован для промывки новых обратноосмотических элементов от заводского консерванта. От установок линии гидропромывок реализованы гибкими армированными шлангами, что позволяет вручную перекладывать шланг в канализацию и сбрасывать порции воды при отмывке элементов от консерванта.

Контролируемые параметры испытательного стенда: производительность по пермеату, концентрату, рециркуляционной линии, перепад давления на фильтре Ф1 и элементах А1-А2. TDS в емкости Е1, в пермеате и концентрате.

Изготовлена пилотная обратноосмотическая установка, производительностью 300 л/ч, которая представлена на рисунке 8.



Рисунок 8 – Общий вид пилотной обратноосмотической установки производительностью 300 л/ч

Комплектация испытательного стенда:

| | |
|---|---|
| 1. Рама | 2 |
| 2. Фильтр тонкой очистки | 1 |
| 3. Импульсный магнитный преобразователь | 1 |
| 4. Катушка магнитная | 1 |
| 5. Корпус мембранного элемента 4040 | 4 |
| 6. Мембранный обратноосмотический элемент 4040 | 4 |
| 7. Насос высокого давления | 2 |
| 8. Трубопроводы, краны, ротаметры, манометры, измерительная аппаратура (комплект) | |

Дополнительное оборудование для обеспечения работы испытательного стенда

| | |
|----------------------------|---|
| - Емкость 2 м ³ | 1 |
| - Насос подающий | 1 |

С ТОО «ПКОП» были отобраны и привезены пробы исходной воды в количестве 2,0 м³ на территорию АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова». Пробы воды были отданы в независимую сертифицированную лабораторию «Казэкология» для проведения химического анализа привезенной воды. ТОО «ПКОП» были выдвинуты требования к очищенной воде, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Требуемые нормы к очищенной воде до и после очистки

| Наименование пробы | Наименование контролируемого показателя | Исходная вода (техническая) с установки химводоподготовки 3100 | Фактич. данные исходной воды (технической) | Норматив. величина очищенной воды (пермеат) | Фактич. данные очищенной воды (пермеат) |
|---|---|--|--|---|---|
| Вода с установки химводоподготовки 3100 | рН при 25° С | Не более 7,55 | 7,2 | 7,0-7,5 | 5,8 |
| | Жесткость общая, Мг эквл/дм ³ | Не более 8,05 | 7,3 | Не норм | 0,60 |
| | Жесткость карбонатная, мг-экв/л | – | – | Не норм | – |
| | Свободный хлор, мг/дм ³ | – | – | Не более 0,1 | 0,0 |
| | Содержание сульфатов, мг/дм ³ | Не более 106,1 | 100,5 | Не норм | 0,22 |
| | Содержание фосфатов (по Р ₂ О ₅), мг/дм ³ | – | – | Не более 2,0 | 1,57 |
| | Содержание кремниевой кислоты, мг/дм ³ | Не более 13,6 | 1,78 | Не норм | 0,48 |
| | Содержание натрия, мг/л | – | – | – | – |
| | Содержание калия, мг/л | – | – | – | – |
| | Нефтепродукты, мг/дм ³ | – | – | 0,02 | 0,01 |
| | Солесодержание (сухой остаток), мг/дм ³ | Не более 794,68 | 416,0 | 10 | 15,2 |

В ходе проведения испытаний на экспериментальной установке был подобран оптимальный режим по опреснению воды с минимальным сбросом концентрированных вод.

Описание режима по расходам воды на экспериментальной установке. На вход в линию насоса высокого давления обратноосмотической установки подавался поток воды с производительностью 0,350 м³/ч, выход по пермеату (по очищенной воде) составлял 0,3 м³/ч, сброс концентрата составлял 0,05 м³/ч.

В таблице 2 приведены результаты очистки воды методом обратного осмоса и магнитной обработки воды. Контроль качества воды осуществлялся экспресс-методом при помощи прибора – ультраметра бР, который позволяет измерять общее солесодержание и рН воды.

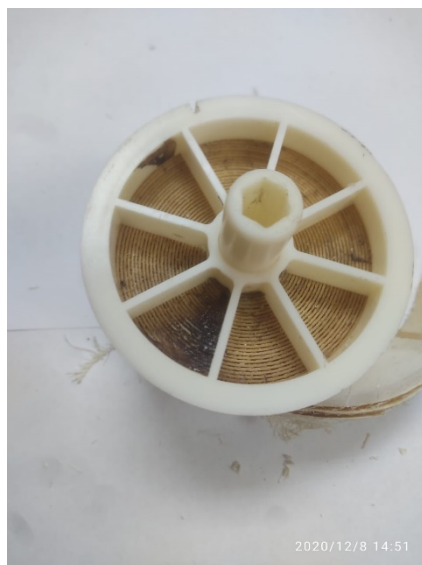
Таблица 2 – Результаты проведенных испытаний проб воды

| Дата | $\Delta P_{\text{вх}}$ бар | $\Delta P_{\text{вых}}$ бар | $Q_{\text{перм}}$ м ³ /ч | $Q_{\text{конц}}$ м ³ /ч | TDS, мг/л | TDS после ООУ*, мг/л | | TDS после МО**, мг/л | рН | | | | Т, °С воды |
|----------|-------------------------------|--------------------------------|--|--|--------------|-------------------------|--------|----------------------------|------|-------|------|---------------------|---------------|
| | | | | | | исх. | конц. | | исх. | перм. | исх. | перм. после ООУ* | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 15.10.20 | 9,1 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 536,0 | 30,0 | 2400,0 | 12,7 | 8,2 | 6,0 | 8,4 | 6,4 | 20 |
| 16.10.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 535,8 | 30,3 | 2394,0 | 12,7 | 8,3 | 6,0 | 8,5 | 6,5 | 20 |
| 19.10.20 | 9,0 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,0 | 30,4 | 2400,0 | 12,9 | 8,2 | 6,0 | 8,5 | 6,4 | 20 |
| 20.10.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,0 | 30,4 | 2400,0 | 12,0 | 8,2 | 6,1 | 8,6 | 6,5 | 21 |
| 21.10.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,2 | 30,0 | 2398,7 | 12,8 | 8,2 | 6,1 | 8,5 | 6,5 | 20 |
| 22.10.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 535,2 | 30,8 | 2400,0 | 12,9 | 8,3 | 6,1 | 8,3 | 6,4 | 21 |
| 23.10.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 535,2 | 30,9 | 2397,0 | 13,0 | 8,3 | 6,0 | 8,3 | 6,5 | 20 |
| 26.10.20 | 9,0 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,0 | 30,6 | 2395,6 | 12,7 | 8,3 | 6,0 | 8,3 | 6,4 | 20 |
| 27.10.20 | 9,1 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 535,8 | 30,5 | 2396,6 | 12,6 | 8,2 | 6,0 | 8,3 | 6,4 | 20 |
| 28.10.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,7 | 31,0 | 2395,0 | 12,9 | 8,3 | 6,0 | 8,5 | 6,5 | 20 |
| 29.10.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 535,2 | 30,9 | 2401,0 | 12,9 | 8,3 | 6,0 | 8,4 | 6,4 | 20 |
| 30.10.20 | 9,0 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 536,8 | 30,9 | 2401,0 | 12,8 | 8,2 | 6,1 | 8,5 | 6,4 | 20 |
| 2.11.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,6 | 30,5 | 2400,3 | 12,8 | 8,3 | 6,1 | 8,5 | 6,5 | 20 |
| 3.11.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,8 | 30,0 | 2400,4 | 12,8 | 8,3 | 6,1 | 8,6 | 6,4 | 20 |
| 4.11.20 | 9,0 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,7 | 30,2 | 2399,6 | 12,9 | 8,2 | 6,0 | 8,4 | 6,5 | 20 |
| 5.11.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,8 | 30,3 | 2399,8 | 13,0 | 8,3 | 6,0 | 8,3 | 6,4 | 20 |
| 6.11.20 | 9,1 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 540,0 | 30,2 | 2399,5 | 13,0 | 8,3 | 6,0 | 8,4 | 6,5 | 20 |
| 9.11.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 536,2 | 30,4 | 2399,9 | 12,2 | 8,3 | 6,0 | 8,3 | 6,4 | 20 |

Окончание таблицы 2

| | | | | | | | | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|------|-------|------|--------|------|-----|-----|-----|-----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 10.11.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 536,2 | 30,0 | 2400,1 | 12,9 | 8,3 | 6,1 | 8,4 | 6,5 | 20 |
| 11.11.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 536,2 | 30,3 | 2400,0 | 12,8 | 8,3 | 6,1 | 8,5 | 6,4 | 20 |
| 12.11.20 | 9,1 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 538,2 | 30,2 | 2399,4 | 12,3 | 8,3 | 6,1 | 8,5 | 6,5 | 20 |
| 13.11.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 538,2 | 30,3 | 2399,6 | 12,3 | 8,2 | 6,1 | 8,4 | 6,4 | 21 |
| 16.11.20 | 9,0 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,7 | 30,2 | 2399,8 | 12,5 | 8,3 | 6,1 | 8,5 | 6,5 | 20 |
| 17.11.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 535,6 | 30,8 | 2400,8 | 12,6 | 8,4 | 6,1 | 8,5 | 6,4 | 20 |
| 18.11.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 537,8 | 30,8 | 2400,2 | 12,8 | 8,3 | 6,1 | 8,6 | 6,4 | 20 |
| 19.11.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 537,0 | 30,8 | 2400,1 | 12,2 | 8,4 | 6,1 | 8,5 | 6,5 | 20 |
| 20.11.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 537,6 | 30,9 | 2400,5 | 12,5 | 8,3 | 6,1 | 8,5 | 6,4 | 20 |
| 23.11.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 537,2 | 31,0 | 2400,0 | 12,0 | 8,3 | 6,1 | 8,6 | 6,5 | 20 |
| 24.11.20 | 9,1 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 536,8 | 30,5 | 2400,0 | 12,7 | 8,3 | 6,0 | 8,4 | 6,4 | 20 |
| 25.11.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 536,0 | 30,5 | 2400,0 | 12,5 | 8,3 | 6,0 | 8,5 | 6,4 | 20 |
| 26.11.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 536,4 | 30,0 | 2399,6 | 12,9 | 8,2 | 6,0 | 8,5 | 6,5 | 21 |
| 27.11.20 | 9,1 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 534,7 | 30,0 | 2399,9 | 12,0 | 8,3 | 6,0 | 8,6 | 6,4 | 20 |
| 30.11.20 | 9,0 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 534,9 | 30,2 | 2399,7 | 12,5 | 8,4 | 6,0 | 8,6 | 6,5 | 20 |
| 2.12.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 534,8 | 30,2 | 2400,1 | 12,3 | 8,3 | 6,0 | 8,5 | 6,4 | 20 |
| 3.12.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,0 | 30,3 | 2400,6 | 12,7 | 8,4 | 6,0 | 8,4 | 6,4 | 19 |
| 4.12.20 | 9,1 | 8,9 | 0,3 | 0,05 | 535,1 | 30,1 | 2400,8 | 12,4 | 8,3 | 6,0 | 8,5 | 6,4 | 20 |
| 7.12.20 | 9,0 | 8,8 | 0,3 | 0,05 | 535,2 | 30,0 | 2400,0 | 12,0 | 8,4 | 6,0 | 8,5 | 6,4 | 20 |

На рисунке 9 представлены фотографии разрезанных мембран после очистки с применением ПЭО и без его применения.



а)

б)

Рисунок 9 – Фотографии разрезанных мембран: а) с применением магнитной обработки воды; б) без применения магнитной обработки воды

В результате проведенных испытаний обнаружено, что общее содержание снизилось после обратноосмотической установки – с 535,5 до 30,0 мг/л, в воде после обратноосмотической установки и магнитной обработки воды с 535,5 до 12,7, рН от 8,3 до 6,2 и с 8,3 до 6,44 соответственно.

По итогам проведенных испытаний обнаружено снижение содержания в очищенной воде в 2 раза (30,5 мг/л после обратноосмотической установки и 12,6 мг/л после обратноосмотической установки с магнитной обработкой воды).

Из рисунка 9 видно, что использование магнитной обработки воды в опреснении перед установкой обратного осмоса имеет положительный результат, а именно, соли кальция и магния не оседают на обратноосмотических мембранах (рисунок 9,а), тем самым продлевая срок службы обратноосмотических мембран.

Выдача рекомендаций по программе промывки обратноосмотических элементов и выводы по экспериментальной работе. Краткое описание принципиальной схемы установки химводоподготовки на ТОО «ПКОП»: вода из резервуара, куда подается вода сырая и вода из санитарно-защитной зоны, поступает на фильтры грубой очистки далее на блок фильтров тонкой очистки (фильтры многокомпонентной очистки, угольные и дисковые фильтры). Далее вода направляется на блок ультрафильтрации и после в промежуточную емкость, откуда вода подается в линию насоса высокого давления. Вода под давлением направляется в промежуточные фильтры и во вторую линию насосов высокого давления обратноосмотической установки. Опресненная вода после обратноосмотической установки направляется на установку декарбонизации воды и после поступает на нужды завода (на установку 3500 для фильтров смешанного действия и установку 3100 для очистки дымовых газов).

В целях проверки эффективности работы схемы химподготовки на ТОО«ПКОП» нами были взяты на химический анализ 7 проб воды с различных узлов:

Проба №1 – исходная вода;

Проба №2 – после блока угольных фильтров;

Проба №3 – после самоочищающихся фильтров;

Таблица 3 – Сокращенный химический анализ проб воды, взятой на 7 точках, согласно существующей принципиальной схемы

| Наименование показателей, ед.изм. | Наименование проб воды | | | | | | | | Норма по НД |
|-----------------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|----------------|
| | исход. вода | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| Мутность, мг/л | – | – | – | – | – | – | – | – | 1,5 (2) |
| Цветность, градусы | – | – | – | – | – | – | – | – | 20 (35) |
| рН | 7,96 | 7,12 | 7,18 | 7,47 | 7,47 | 8,05 | 7,92 | 5,69 | В пределах 6-9 |
| Общая минерализация, мг/л | 505,9 | 507,1 | 507,1 | 505,9 | 505,9 | 503,5 | 1664,8 | 17,5 | 1000 (1500) |
| Жесткость общая, мг-экв/л | 7,5 | 7,4 | 7,2 | 7,2 | 6,9 | 7,2 | 11,07 | 0,4 | 7,0 (10) |
| Железо, мг/л | – | – | – | – | – | – | – | – | 0,3 (1,0) |
| Азот аммонийный, мг/л | – | – | – | – | – | – | – | – | 2,0 |
| Нефтепродукты, мг/л | 0,03 | – | 0,007 | – | 0,03 | – | 0,097 | – | 0,1 |

- Проба №4 – после блока ультрафильтрации;
- Проба №5 – перед блоком обратного осмоса;
- Проба №6 – концентрат;
- Проба №7 – пермеат.

Данные химического анализа проб, описанных выше, приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, в воде превышена жесткость и общая минерализация (7,5 мг-экв/л и 505,9 мг/л соответственно), которые остаются постоянными после всех узлов очистки воды, кроме узла в точке 7. В результате опреснения на установке обратного осмоса в ней содержание общей жесткости снижается до 0,4 мг-экв/л, содержание общей минерализации до 17,5 мг/л.

Из проведенных испытаний установлено, что существующая технологическая схема экономически нецелесообразна по нескольким причинам:

- исходная вода не имеет критически превышенного содержания анионов и катионов (можно очистить воду, имея более упрощенную технологическую схему очистки);
- реагентное хозяйство (расходы реагентов на промывку блока ультрафильтрации, а также замена загрузки в фильтрах тонкой очистки) требует больших затрат;
- эксплуатация большого количества насосов высокого давления ведет к высоким затратам в энергопотреблении.

Таким образом, в ходе проведенных исследований найдено, что использование технологии опреснения на установке обратного осмоса с применением магнитной обработки воды имеет большую перспективу и может быть использована на нефтехимических предприятиях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гусаковский В.Б. и др. Водоснабжение промышленных предприятий. – Санкт-Петербург, 2003. – 155 с.
- [2] Журба М.Г., Соколов Л.И., Говорова Ж.М. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений: издание 2-е, перераб. и доп. Учебное пособие. – М.: Издательство АСВ, 2003. – 288 с.
- [3] Обратный осмос. Теория и практика применения. – С.В. Черкасов <http://wwtec.ru/index.php?id=233>
- [4] Электромагнитная обработка воды. Прибор «Термит». – В.В. Банников. <http://termit.etch.ru/publ.php?p=1>
- [5] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Begenova B.E., Khakimbatolova K.Kh. Semi-permeable membranes for ultra-, microfiltration and reverse osmosis // Chem. Journal of Kazakhstan. – 2019. № 4. – P. 6-24.
- [6] Ergozhin E.E., Kovrigina T.V., Chalov T.K., Tolemisova D.K., Melnikov Ye.A. New investigations in ion-exchange membranes synthesis and their modification // Chem. Journal of Kazakhstan. – 2018. – № 1. – P. 138-149.

REFERENCES

- [1] Gusakovskij V.B. i dr. Vodosnabzhenie promyshlennyh predpriyatij. Sankt-Peterburg, 2003. 155 p.
- [2] Zhurba M.G., Sokolov L.I., Govorova Zh.M. Vodosnabzhenie. Proektirovanie sistem i sooruzhenij: izdanie 2-e, pererab. i dop. Uchebnoe posobie. M.: Izdatel'stvo ASV, 2003. 288 p.
- [3] Obratnyj osmos. Teorija i praktika primenenija. S.V. Cherkasov <http://wwtec.ru/index.php?id=233>
- [4] Jelektromagnitnaja obrabotka vody. Pribor «Termit». V.V. Bannikov. <http://termit.etch.ru/publ.php?p=1>
- [5] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Begenova B.E., Khakimbolatova K.Kh. Semi-permeable membranes for ultra-, microfiltration and reverse osmosis // Chem. Journal of Kazakhstan. 2019. No. 4. P. 6-24.
- [6] Ergozhin E.E., Kovrigina T.V., Chalov T.K., Tolemisova D.K., Melnikov Ye.A. New investigations in ion-exchange membranes synthesis and their modification // Chem. Journal of Kazakhstan. 2018. No. 1. P. 138-149.

Резюме

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

МУҢАЙ-ХИМИЯ КӘСПОРЫНДАРЫНДА
БАСТАПҚЫ СУДЫ РЕАГЕНТСІЗ ЭЛЕКТРОМАГНИТТІК ӨНДЕУДІҢ
ТИІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Тазартылған су бойынша өнімділігі – 300 л/сағ сынақ стендін дайындауға технологиялық схема және техникалық құжаттама әзірленді, сынақ стендінде ұзақ мерзімде сынақтар, сондай-ақ электромагниттік өңдеу құралын қолдана отырып және онсыз тазартылғанға дейінгі алынған судың сапасына талдау жүргізілді. Жүргізілген сынақтар нәтижесінде жалпы тұз мөлшері кері осмостық қондырғыдан кейінгі суда 535,5-тен 30,0 мг/л-ге дейін, ал магнитті өңдеуден кейінгі суда – 535,5-тен 12,7-ге дейін төмендегені анықталды. Бірінші жағдайда рН 8,3-тен 6,2-ге дейін, екіншісінде – 8,3-тен 6,44-ке дейін өзгерді.

Кері осмостық қондырғыда тұщыландыру алдында суды магниттік өңдеуді қолдану оң нәтиже беретіні анықталды, атап айтқанда, кальций мен магний тұздары кері осмотикалық мембраналарда шөкпейді, соның арқасында кері осмотикалық мембраналардың қызмет ету мерзімін ұзартады.

Түйін сөздер: кері осмос, жабдықтардың техникалық сипаттамалары, өнімділік, тазарту дәрежесі, жалпы тұз мөлшері, судың кермектігі.

Summary

E. E. Ergozhin, *T. K. Chalov*, *K. Kh. Khakimbolatova*, *T. V. Kovrigina*, *E. A. Melnikov*

RESEARCH OF THE EFFICIENCY OF REAGENT-FREE ELECTROMAGNETIC TREATMENT OF SOURCE WATER AT PETROCHEMICAL ENTERPRISES

A technological scheme and technical documentation for the manufacture of a test bench with a purified water capacity of 300 l/h have been developed. Long-term tests were carried out on a test bench, as well as analysis of the quality of the sampled water before purification, with the use of an electromagnetic treatment device and without it. As a result of the tests carried out, it was found that the total salt content after the reverse osmosis unit decreased from 535.5 to 30.0 mg / l, and in water with the use of magnetic water treatment – from 535.5 to 12.7. Moreover, the pH in the first case varied from 8.3 to 6.2, in the second – from 8.3 to 6.44.

It has been established that the use of magnetic water treatment in desalination before the reverse osmosis unit has a positive result, namely, calcium and magnesium salts do not settle on the reverse osmosis membranes, thereby prolonging the service life of the reverse osmosis membranes.

Keywords: reverse osmosis, reagent-free electromagnetic treatment, productivity, degree of purification, total salt content, water hardness.

Information about authors:

| | |
|--|---|
| <i>Ergozhin Edil Ergozhaevich</i> | Doctor of Chemical Sciences, Professor, Laureate of the State Prize of the Kazakh SSR in the field of science and technology, Honored Scientist, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Honored Inventor of the Republic of Kazakhstan; https://orcid.org/0000-0002-5959-6502 |
| <i>Chalov Tulegen Kamenovich</i> | Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head laboratory of ion-exchange resins and membranes of JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, the Republic of Kazakhstan; chalov.45@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0002-7204-9490 |
| <i>Khakimbolatova Kamila Khakimbolatovna</i> | Ph.D., Assoc. Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Ion-Exchange Resins and Membranes, JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, the Republic of Kazakhstan; ics_kamila@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0002-4520-5830 |
| <i>Kovrigina Tatyana Vasil'evna</i> | Ph.D., Assoc. Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Ion-Exchange Resins and Membranes, JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, the Republic of Kazakhstan; kovriginat@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0001-6073-1946 |
| <i>Melnikov Yevgeniy</i> | Doctor PhD, Senior Researcher of the Laboratory of Ion-Exchange Resins and Membranes, JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Republic of Kazakhstan; sebas273@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0001-6396-9079 |

УДК 541.183/49+544.726

Е. Е. ЕРГОЖИН¹, **Н. А. БЕКТЕНОВ**², **К. М. КАЛМУРАТОВА**^{1,*},
К. А. САДЫКОВ¹, **Г. Е. АБДРАЛИЕВА**¹, **Ж. Н. КАЙНАРБАЕВА**¹

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

² Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Республика Казахстан.

*E-mail: kamshat.kalmuratova@mail.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭПОКСИАКРИЛАТОВ

Аннотация. Изучены возможности получения новых хелатообразующих (комплексообразующих) ионитов на основе сополимеров глицидилметакрилата (ГМА), метилметакрилата (ММА), трипропиленгликольдиакрилата (ТПГДА) и комплексона оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты. Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы физико-химические свойства ионита. Для оценки кислотно-основных свойств синтезированных полиэлектролитов были проведены потенциометрические исследования, определено, что новые иониты имеют среднекислотный характер, а также относятся к полифункциональным ионитам. Структуру синтезированных ионитов ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ, ГМА-ММА:ОЭДФ устанавливали методом ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Изучали влияние соотношения исходных реагирующих компонентов, температуры и продолжительности процесса на статическую обменную емкость ионитов. Установлено, что повышение в исходной смеси количества оксиэтилендифосфоновой кислоты в реакционной смеси от 1,0 до 3,0 массовых частей приводит к возрастанию емкости от 4,3 до 6,2 мг-экв/г по ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ, от 4,8 до 6,6 мг-экв/г по ГМА-ММА:ОЭДФ. Определение химической устойчивости ионитов показало, что полученные ионообменники достаточно инертны к химическим реагентам. Наиболее стабильным оказался катионит на основе тройного сополимера ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ при массовом соотношении 1:3. Степень потери емкости ионита, полученного на его основе, не превышает 9 % при обработке растворами кислот, щелочей, а при действии окислителей СОЕ практически не изменяется.

Ключевые слова: хелатообразующие сорбенты, комплексообразующие иониты, комплексоны, хелат, хелатные смолы, сополимеризация, ионный обмен, сорбент.

С развитием науки большое внимание исследователей уделяется проблеме создания новых ионообменных материалов с улучшенными свойствами и структурой на основе доступных реакционноспособных мономеров и олигомеров, содержащих активные комплексообразующие функциональные группы. В связи с этим интенсивно проводятся исследования в области

синтеза хелатообразующих (комплексообразующих) ионитов и их применения [1-2].

Простейшим и широко применяемыми представителями комплексонов являются иминодиуксусная кислота (ИДА) и некоторые фосфоросодержащие кислоты. Нитрилтриуксусная (НТА), этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) и другие полиэтиленполиаминполиуксусные кислоты, а также оксиэтилендифосфоновая (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфоновые кислоты (НТФК), которые можно рассматривать как ее структурные аналоги [3].

Важным отличием хелатообразующих полимерных сорбентов от других типов сорбентов является наличие в матрице химических активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием хелатных комплексов. Эти группы могут быть введены в полимерную матрицу путем химических превращений или они образуются в процессе синтеза полимерного сорбента [4].

Комплексообразующие свойства полимерных сорбентов зависят от многих факторов: природы матрицы и функциональных групп, степени их однородности и пространственного расположения, наличия других функциональных групп. В связи с этим механизм взаимодействия комплексообразующих сорбентов во многих случаях достаточно сложен и остается невыясненным. Можно условно определить хелатообразующие сорбенты как органические полимерные соединения, содержащие группы, которые в соответствии с химической природой активных групп и их геометрическими и координационными возможностями могут образовывать хелатные комплексы при взаимодействии с ионами металлов, находящимися в растворе [5-7].

В результате разработаны новые способы получения комплексонов нового класса экологически безопасных и биологически активных, являющихся производными янтарной кислоты, которые позволят избежать загрязнения окружающей среды, являются безопасными и малозатратными [8].

Цель работы – синтез и исследование физико-химических свойств хелатообразующих ионитов на основе сополимеров глицидилметакрилата и комплексона – оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты.

Нами изучены возможности получения комплексообразующих ионитов на основе двойного и тройного сополимера глицидилметакрилата (ГМА), метилметакрилата (ММА), трипропиленгликольдиакрилата (ТПГДА) и оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Найдены оптимальные условия синтеза, изучены физико-химические свойства ионитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза ионитов. Конденсацию линейных и сшитых сополимеров ГМА-ММА и ГМА-ТПГДА-ММА с оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты проводили в среде органического растворителя (ДМФА). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, приливали 30-35 % – кислоту (ОЭДФ) и постепенно

прикапывали раствор сополимера в органическом растворителе. При интенсивном перемешивании смесь нагревали до 80 °С в течение 4 ч. После образования геля выгружали в фарфоровую чашку, отверждали в течение суток при (90-100)°С, дробили, просеивали, отбирая фракцию с размером гранул (0,25-1,00) мм. Иониты многократно промывали растворителем, экстрагировали в аппарате Сокслета метиловым спиртом для удаления непрореагировавших веществ, сушили до постоянного веса под вакуумом при (25-30) °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование хелатообразующих ионитов с улучшенными физико-химическими свойствами путем полимераналогичных превращений тройных (ГМА-ТПГДА-ММА) и двойных (ГМА-ММА) сополимеров ГМА с ОЭДФ предположительно происходит следующим образом (рисунок 1).

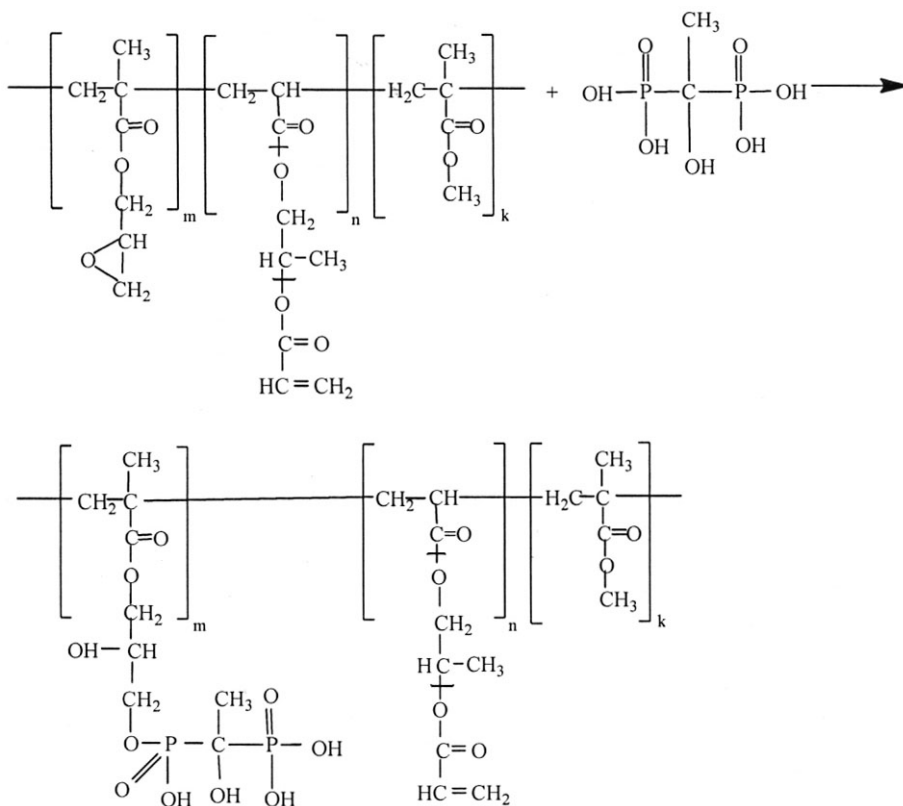


Рисунок 1, а – Предполагаемая структурная формула ионитов на основе тройного сополимера ГМА-ТПГДА-ММА-ОЭДФ

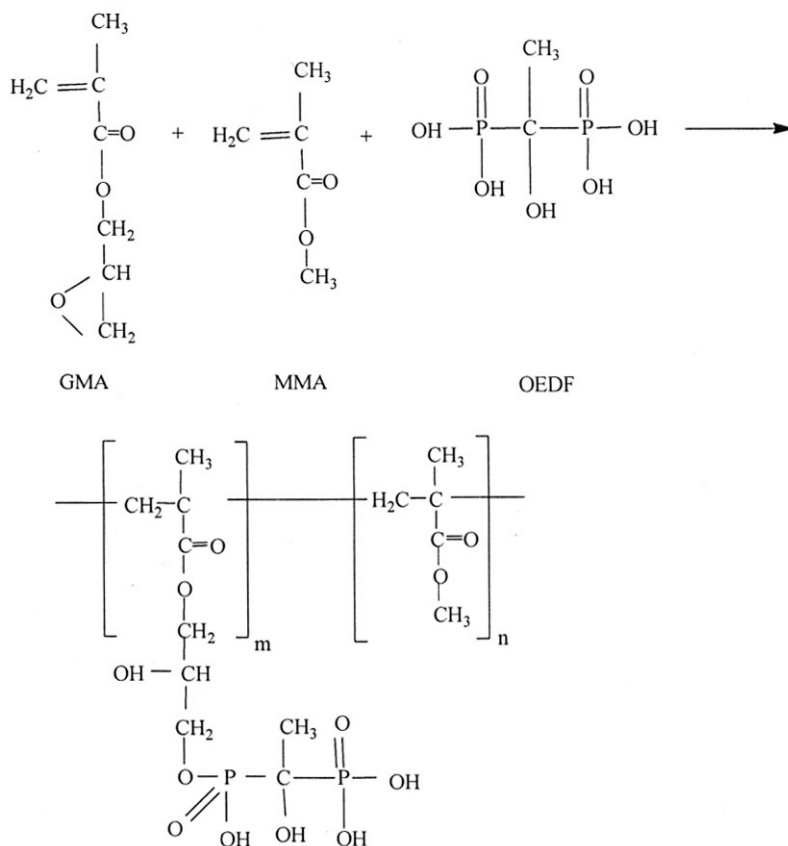


Рисунок 1, б – Предполагаемая структурная формула ионитов на основе двойного сополимера ГМА-ММА-ОЭДФ

Для установления оптимальных условий синтеза хелатообразующих ионитов на основе двойного и тройного сополимеров ГМА-ММА и ГМА-ТПГДА-ММА с оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) изучали влияние соотношения исходных реагирующих компонентов, температуры и продолжительности процесса на статическую обменную емкость ионитов (таблицы 1-3). Установлено, (таблицы 1, 2), что во всех случаях с увеличением концентрации сополимера (ГМА-ТПГДА-ММА, ГМА-ММА) в исходной смеси повышается обменная емкость ионитов. Например, увеличение содержания ОЭДФ в реакционной массе от 1,0 до 3,0 масс.ч. приводит к росту статической обменной емкости от 4,82 мг-экв/г до 6,62 мг-экв/г. Дальнейшее повышение содержания кислоты приводит к образованию растворимых или слабосшитых ионитов. Поэтому в дальнейших исследованиях количество ОЭДФ брали в вышеуказанных пределах, которые дают химически стойкие и механически прочные иониты.

Таблица 1 – Изменение СОЕ фосфорсодержащих сшитых ионитов на основе тройного сополимера ГМА-ТПГДА-ММА в зависимости от соотношения исходных компонентов

| № | Массовое соотношение ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ | t, °C | τ, ч | Выход η, % | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г |
|---|---|-------|------|------------|-------------------------------------|
| 1 | 1,0:1,0 | 80 | 24 | 78,3 | 4,6 |
| 2 | 1,0:2,0 | | | 78,0 | 5,4 |
| 3 | 1,0:3,0 | | | 78,1 | 6,2 |
| 4 | 2,0:1,0 | | | 78,0 | 4,3 |

Таблица 2 – Изменение СОЕ фосфорсодержащих ионитов на основе двойного сополимера ГМА-ММА в зависимости от соотношения исходных компонентов

| № | Массовое соотношение ГМА-ММА: ОЭДФ | t, °C | τ, ч | Выход η, % | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г |
|---|------------------------------------|-------|------|------------|-------------------------------------|
| 1 | 1,0:1,0 | 80 | 24 | 77,8 | 4,8 |
| 2 | 1,0:2,0 | | | 77,2 | 5,6 |
| 3 | 1,0:3,0 | | | 77,2 | 6,6 |

Таблица 3 – Изменение СОЕ фосфорсодержащих ионитов от температуры отверждения (время отверждения 24 ч)

| Иониты | СОЕ по 0,1 н раствору HCl мг-экв/г при температуре отверждения, °C | | | |
|--------------------|--|-----|-----|-----|
| | 60 | 80 | 100 | 120 |
| ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ | 4,5 | 6,2 | 5,9 | 5,3 |
| ГМА-ММА: ОЭДФ | 3,8 | 6,5 | 6,2 | 5,3 |

Таблица 4 – Влияние продолжительности отверждения на статистическую обменную емкость фосфорсодержащих ионитов на основе ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ и ГМА-ММА: ОЭДФ

| Иониты | СОЕ по 0,1 н раствору HCl мг-экв/г при температуре отверждения 90 °C, продолжительность, ч | | | |
|--------------------|--|-----|-----|-----|
| | 8 | 12 | 24 | 48 |
| ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ | 4,4 | 5,1 | 5,9 | 5,3 |
| ГМА-ММА: ОЭДФ | 3,8 | 6,1 | 6,3 | 6,2 |

При оптимальных соотношениях реагирующих компонентов исследовали влияние температуры и продолжительности отверждения на свойства сшитых фосфорсодержащих полиэлектролитов. Видно (таблицы 3, 4), что с повышением температуры и времени отверждения обменная емкость ионита несколько снижается, что, вероятно, обусловлено дополнительным структурообразованием полимеров, приводящего к уплотнению матрицы ионита и, следовательно, уменьшению доступности ионогенных групп при ионном

обмене. Наиболее оптимальным режимом получения ионитов на основе ГМА-ММА:ОЭДФ и ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ является τ – 24 ч, соотношение (1:3), при температуре 80⁰С.

Структуру синтезированных ионитов ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ, ГМА-ММА:ОЭДФ устанавливали методом ИК-спектроскопии и элементного анализа.

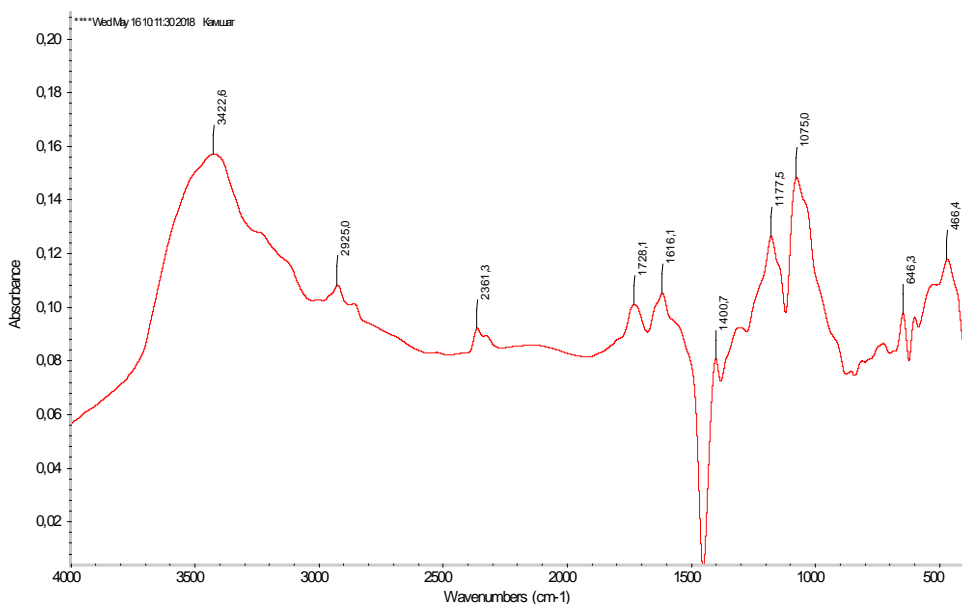


Рисунок 2 – ИК-спектр ионита на основе тройного сополимера ГМА-ТПГДА-ММА и ОЭДФ

Отнесение частот поглощения в спектрах ионитов выполнено на основании данных ИК-спектров исходных веществ (ГМА-ТПГДА-ММА, ГМА-ММА, ОЭДФ). В результате синтеза катионитов на основе тройных сополимеров ГМА-ТПГДА-ММА, ГМА-ММА и ОЭДФ в спектрах (рисунки 2, 3) ионитов исчезают полосы поглощения при (850, 912, 1000, 1250, 3012 и 3075 см⁻¹), характерные для эпоксигрупп и появляются новые, соответствующие фосфорсодержащим группам Р=О, Р-С (1177,5 см⁻¹, 646,3 см⁻¹). Данные ИК-спектра катионитов подтвердили наличие внутримолекулярной водородной связи между ОН-группой и атомами фосфора оксиэтилендифосфоновой кислоты.

Кислотно-основные свойства синтезированного ионита на основе двойного сополимера ГМА-ММА и оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) исследовали методом потенциометрического титрования (рисунок 4). Наличие двух перегибов на кривых титрования полученного нового ионита свидетельствует о среднекислотном характере, а также указывает их полифункциональность.

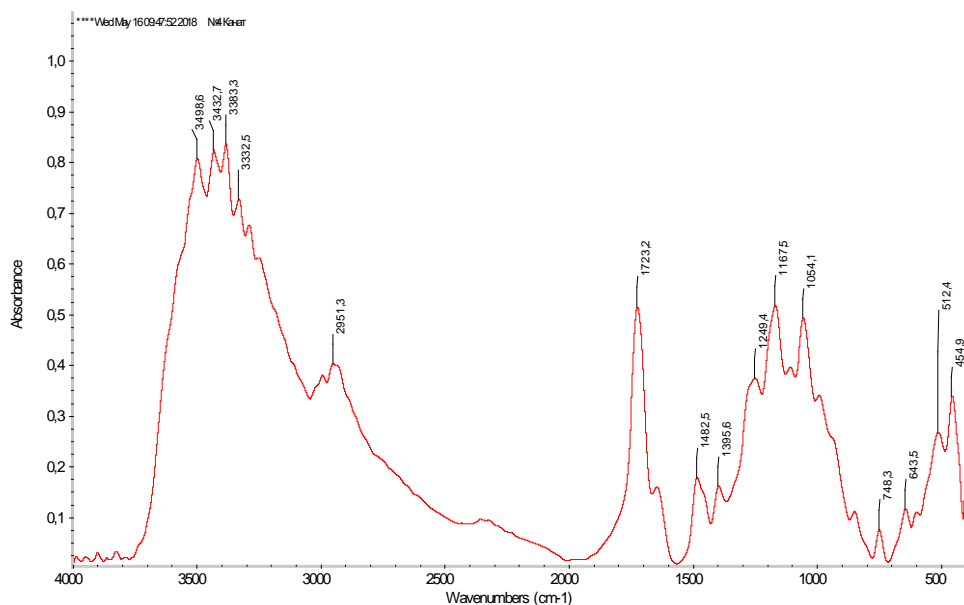


Рисунок 3 – ИК-спектр ионита на основе двойного сополимера ГМА-ММА и ОЭДФ

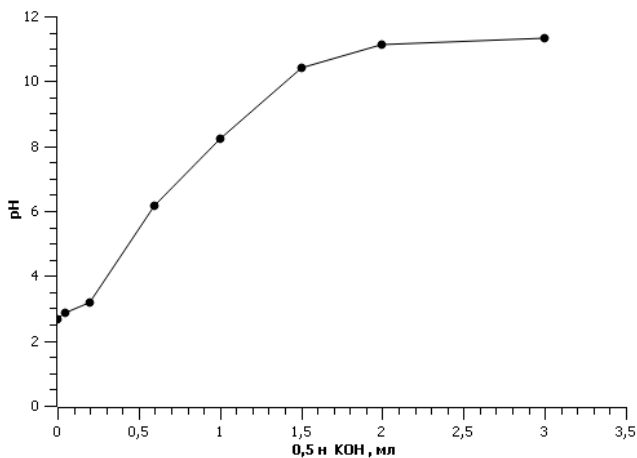


Рисунок 4 – Кривые потенциметрического титрования ионита на основе сополимера ГМА-ММА и ОЭДФ

Результаты испытаний химической устойчивости ионитов показали (таблица 5), что полученные ионообменники достаточно инертны к химическим реагентам. Наиболее стабильным оказался катионит на основе тройного сополимера ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ при массовом соотношении 1:3. Степень потери емкости ионита, полученного на его основе не превышает 9 % при обработке растворами кислот, щелочей, а при действии окислителей СОЕ практически не изменяется.

Таблица 5 – Химическая устойчивость фосфорсодержащих ионообменников

| Иониты | СОЕ _{исх} , мг-экв/г | Химическая устойчивость, % | | | |
|--|----------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------|---|
| | | 10 % раствор H ₂ O ₂ | 1 н. раствор HNO ₃ | 5н. раствор NaOH | 5 н. раствор H ₂ SO ₄ |
| ГМА-ТПГДА-ММА: ОЭДФ, масс.ч.1,0:3,0 | 6,2 | 93,3 | 94,0 | 93,8 | 94,0 |
| ГМА-ММА:ОЭДФмасс.ч. 1,0:3,0 | 6,6 | 91,0 | 90,0 | 91,5 | 91,6 |

Таким образом, предложенный способ синтеза обеспечивает получение фосфорсодержащих новых комплексообразующих ионитов на основе двойного (ГМА-ММА) и тройного сополимера глицидилметакрилата (ГМА-ТПГДА-ММА), и комплексона – оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты с улучшенными физико-химическими характеристиками для практического применения в области гидрометаллургии электрохимической технологии.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Калмуратова К.М., Абдралиева Г.Е., Садыков К.А. Синтез, свойства и применение фосфорнокислых катионитов // Химический журнал Казахстана. 2014. № 3. – С. 31-35.

[2] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.Ә. Эпоксиметакрилат сополимерлері негізіндегі комплекс түзгіш ионалмастырғыштар. – Алматы, 2019. – 232 б.

[3] Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, 1970. – 417 с.

[4] Оскотская Э.Р. Полимерные хелатообразующие сорбенты на полистирольной матрице в анализе природных и технических объектов: Дис. ... док. хим. наук. – М., 2006. – 330 с.

[5] Shaulina L.P., Ermakova T.G., Kuznetsova N.P., Prozorova G.F. Concentration of gold ions with complexing sorbents on the basis of 1-vinyl-1,2,4-triazole // Вестник Бурятского государственного университета. 2014. – № 3. С. 99-102.

[6] Дегтярева О.А. Исследование и применение полимерных хелатных сорбентов в анализе природных и технических объектов (горные породы, стали, сплавы) на содержание титана, циркония, теория: Дис. ... кан. хим. наук. М., 2011. – 147 с.

[7] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Arup K. et al. Sorption of ions strontium with new complex – forming ionites on the basis of epoxyacrylates and complexones // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology. – 2018. – Vol. 1, No. 427. – P. 6-11.

[8] Копич Н.И., Никольский В.М. Использование биологически разлагаемых комплексонов в качестве экологической альтернативы классическим комплексонам // Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием. «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». Новочебоксарск, 21-22 ноября 2013 г. – 94 с.

REFERENCES

[1] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Kalmuratova K.M., Abdralieva G.E., Sadykov K.A. Synthesis, properties and application of phosphate cation exchangers // Chemical journal of Kazakhstan. 2014. No. 3. P. 31-35.

[2] Ergozhin E.E., Bektenov N.A. Complex ion-forming substitutes based on epoxy methacrylate copolymers. Almaty: – 2019. 232 p.

[3] Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Kolpakova I.D. Complexons. M.: Chemistry, 1970. 417 p.

[4] Oskotskaya E.R. Polymer chelating sorbents on a polystyrene matrix in the analysis of natural and technical objects: Dis. ... doc. chem. sciences. M., 2006. 330 p.

[5] Shaulina L.P., Ermakova T.G., Kuznetsova N.P., Prozorova G.F. Concentration of gold ions with complexing sorbents on the basis of 1-vinyl-1,2,4-triazole // Bulletin of the Buryat State University. 2014. No. 3. P. 99-102.

[6] Degtyareva O.A. Research and application of polymer chelated sorbents in the analysis of natural and technical objects (rocks, steels, alloys) for the content of titanium, zirconium, thorium: Dis. ... can. chem. sciences. M., 2011. 147 p.

[7] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Arup K. et al. Sorption of ions strontium with new complex – forming ionites on the basis of epoxyacrylates and complexones // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology. 2018. Vol. 1, No. 427. P. 6-11.

[8] Kopich N.I., Nikolsky V.M. The use of biodegradable chelators as an ecological alternative to classical chelators // Collection of materials of the III All-Russian conference with international participation. "Topical issues of chemical technology and environmental protection." Novocheboksarsk, November 21-22, 2013. 94 p.

Резюме

Е. Е. Ергожин, Н. А. Бектенов, К. М. Калмуратова,
К. А. Садыков, Г. Е. Абдралиева, Ж. Н. Кайнарбаева

ЭПОКСИАКРИЛАТТАР СОПОЛИМЕРЛЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ ХЕЛАТТҮЗУШІ ИОНИТТЕР АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Глицидилметакрилат (ГМА), метилметакрилат (ММА), трипропиленгликольдиакрилат (ТПГДА) және оксиэтилендифосфон қышқылы (ОЭДФ) сополимерлері негізінде жаңа хелат түзуші (комплектүзуші) иониттерді алу мүмкіндіктері зерттелді. Синтездің оңтайлы шарттары табылды және иониттің физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Синтезделген полиэлектролиттердің қышқылдық-негіздік қасиеттерін бағалау үшін потенциометриялық зерттеулер жүргізілді, жаңа иониттердің орташа қышқылдық сипаты бар, сонымен қатар полифункционалды иониттерге жататындығы анықталды. ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ және ГМА-ММА:ОЭДФ синтезделген иониттердің құрылымы ИҚ-спектроскопия және элементтік талдау әдісімен орнатылды.

Иониттердің статикалық алмасу сыйымдылығына бастапқы әрекеттесуші компоненттердің массалық қатынасы, температурасы мен процестің ұзақтығының әсері зерттелді. Реакция қоспасындағы оксиэтилендифосфон қышқылы мөлшерінің 1,0-ден 3,0 массалық бөлікке дейін артуы ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ бойынша 4,3 мг-экв/г-дан 6,2 мг-экв/г-ға дейін, ГМА-ММА:ОЭДФ бойынша 4,8 мг-экв/г-дан 6,6 мг-экв/г-ға дейін ұлғаюына әкелетіні анықталды. Алынған ион алмастырғыштардың химиялық тұрақтылық бойынша химиялық реактивтерге инертті екенін көрсетті. ГМА-ТПГДА-ММА:ОЭДФ 1:3 массалық қатынасындағыүштік сополимер негізіндегі катионит ең тұрақты болып шықты. Оның негізінде алынған ионит сыйымдылығының жоғалу дәрежесі қышқылдардың, сілтілердің ерітінділерімен өңделген кезде 9% аспайды, ал САС тотықтырғыштарының әсерінен іс жүзінде өзгермейді.

Түйін сөздер: хелаттүзуші сорбенттер, комплектүзуші иониттер, комплексондар, хелат, хелатты шәйірлер, сополимерлену, ион алмасу, сорбент.

Summary

E. E. Ergozhin, N. A. Bektenov, K. M. Kalmuratova,
K. A. Sadykov, G. E. Abdralieva, Zh. N. Kainarbaeva

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE CHELATING ION EXCHANGERS BASED ON COPOLYMERS OF EPOXYACRYLATE

The possibilities of obtaining new chelating (complexing) ion exchangers based on copolymers of glycidyl methacrylate (GMA), methyl methacrylate (MMA), tripropylene

glycol diacrylate (TPGDA), and oxyethylenediphosphonic acid complexone (OEDP) were studied. The optimal synthesis conditions and studied the physicochemical properties of the resin. To assess the acid-base properties of the synthesized polyelectrolytes, potentiometric studies were carried out, it was determined that the new ion exchangers have a medium acid character, and also belong to polyfunctional ion exchangers. The structure of the synthesized ion exchangers GMA-TPGDA-MMA: OEDP, GMA-MMA: OEDP was established by IR spectroscopy and elemental analysis.

Studied the influence of the ratio of the initial reacting components, temperature and duration of the process on the static exchange capacity of ion exchangers. It was found that an increase in the amount of oxyethylenediphosphonic acid in the initial mixture in the reaction mixture from 1.0 to 3.0 mass parts leads to an increase in the capacity from 4.3 mEq / g to 6.2 mEq / g according to GMA-TPGDA- MMA: HEDP, from 4.8 mEq / g to 6.6 mEq / g according to GMA-MMA: HEDP. The chemical stability of the ion exchangers showed that the obtained ion exchangers are quite inert to chemical reagents. The most stable was the cation exchanger based on the ternary copolymer GMA-TPGDA-MMA: HEDP with a mass ratio of 1: 3. The degree of loss of capacity of the ion exchanger, obtained on its basis, does not exceed 9% when treated with solutions of acids, alkalis, and under the action of oxidizing agents, SEC practically does not change.

Keywords: chelating resins, chelate, chelating sorbents, copolymerization, ion exchange sorbent.

Information about authors:

| | |
|---|---|
| <i>Ergozhin Edil Ergozhaevich</i> | Doctor of Chemical Sciences, Professor, Laureate of the State Prize of the Kazakh SSR in the field of science and technology, Honored Scientist, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Honored Inventor of the Republic of Kazakhstan; https://orcid.org/0000-0002-5959-6502 |
| <i>Bektenov N. A.</i> | D.ch.s., professor, Kazakh National Pedagogical University after Abai, Almaty, Kazakhstan; bekten_1954@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0003-1427-438X |
| <i>Kalmuratova Kamshat Mukhtarovna</i> | Researcher of JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov", Master of Chemical Science, Almaty, Kazakhstan; kamshat.kalmuratova@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0002-8236-9885 |
| <i>Sadykov Kanat A.</i> | Researcher of JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov", doctoral student, Kazakh National Pedagogical University after Abai, Almaty, Kazakhstan; kanat.sadykov.80@bk.ru ; https://orcid.org/0000-0002-8931-7973 |
| <i>Abdralievna Gulzhan Endikhanovna</i> | Engineer of JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov", doctoral student, Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan; gulzhan.1603@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0002-8931-7973 |
| <i>Kainarbayeva Zhaniya Nurbekovna</i> | Junior researcher of JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov", Master of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan; zhaniya_90nk@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0002-7500-1097 |

УДК 577.1+547.261

М. Б. УМЕРЗАКОВА*, Б. К. ДОНЕНОВ, Р. Б. САРИЕВА, Ж. Н. КАЙНАРБАЕВА

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

*E-mail: umerzak@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО ЖИРНЫХ КИСЛОТ МАСЛА СПИРУЛИНЫ

Аннотация. В работе получено новое сульфированное производное жирных кислот масла *Спирулины*. Данное производное получают из сухой биомассы микроводоросли в несколько стадий: экстракция липидов из сухой биомассы, метилирование липидов, аминирование образовавшихся метиловых эфиров жирных кислот *Спирулины*, модификация амида малеиновым ангидридом и последующая реакция синтезированного моноэфира с бисульфатом натрия. Оптимизированы условия всех стадий синтеза сульфированного производного. Продукты реакций идентифицированы методом ИК спектроскопии.

Ключевые слова: биомасса, масло *Спирулины*, аминирование, ацилирование, сульфирование.

В настоящее время микроводоросли *Спирулина (Spirulina platensis)* благодаря своим уникальным свойствам, используются в качестве объектов технологии. Биоресурсы водного происхождения рассматривались как сырье для изготовления технической, пищевой и кормовой продукции.

Spirulina platensis представляет собой набор сине-зелёных нитей, состоящих из цилиндрических клеток, уложенных в неразветвленные нити [1, 2]. Интенсивные исследования в этой области показали их перспективность для производства биоразлагаемых поверхностно-активных веществ (ПАВ), что на сегодняшний день является важной задачей для сохранения экосистемы [3-7].

Для создания нового поколения биоразлагаемых ПАВ на основе *Спирулины* представляет интерес их синтетическая модификация. Для этой цели рационально использовать масло *Спирулины* (липидная фракция), которое выделяют из сухой биомассы микроводоросли экстракцией хлороформом, метаноламили их смесью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моноэтаноламин ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), гидроксид натрия (NaOH), бисульфат натрия (NaHSO_3) фирмы «AldrichBayerMaterial» (США) марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

Хлороформ (CHCl_3), метанол (CH_3OH), малеиновый ангидрид ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) очищали согласно методикам [8].

Получение амида, моноэфира малеиновой кислоты и жирных кислот масла *Спирулины*, натриевой соли сульфированного моноэфира проводили согласно методикам, описанным в работах [9,10].

Масло *Спирулины* получали экстракцией смесью хлороформа и метанола ($\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}=1:1$ объемных соотношений) навески сухой биомассы водоросли при перемешивании при $t=50^\circ\text{C}$. Полученный экстракт после фильтрования собирали в мерную пробирку. Затем из него удаляли растворитель испарением.

ИК-Фурье спектры исходных соединений и конечных продуктов синтеза производных жирных кислот масла *Спирулины* снимали на приборе «Nicolet 5700» производства ThermoElectronCorporation (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторами [11] было установлено, что у биоразлагаемых ПАВ на основе олеиновой кислоты, полученных реакцией аминирования и последующим сульфированием, в интервале концентраций 0,005–0,2% поверхностное натяжение снижается от 31,25 до 3,21 мН/м, мицеллы образуются при концентрации 0,15% и выше. Диэтаноламид олеиновой кислоты проявляет снижение поверхностного натяжения в пределах от 37,7 до 4,82 мН/м, мицеллообразование происходит при концентрации $>0,15\%$. Из этого следует, что сульфированные ПАВ обладают лучшей в сравнении с амидными соединениями поверхностной активностью. Следовательно, получение сульфированных производных жирных кислот масла *Спирулины* представляет большой интерес при разработке на основе биомассы макроводорослиновых биоразлагаемых ПАВ.

Применительно к объекту наших исследований – маслу *Спирулины*, для получения сульфированного ПАВ предварительно проводили реакцию аминирования с образованием амидов жирных кислот данной микроводоросли. Жирные кислоты липидных фракций микроводорослей традиционно получают в виде метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) метилированием липидов метанолом согласно описанному в работе [9].

Для амидирования МЭЖК масла *Спирулины* в трехгорлую колбу, снабженную затвором и электромеханической мешалкой (для непрерывного перемешивания реакционной смеси в течение всего процесса) загружают 10 г МЭЖК и 2,2 мл моноэтаноламина, реакционную смесь нагревали до 100°C при этой температуре добавили катализатор 0,1 г NaOH. Затем постепенно поднимали температуру до 120°C и реакцию при этой температуре вели в течение 3 ч. Выход продукта амидированных жирных кислот масла *Спирулины* составляет 90%. Схему реакции можно представить следующим образом:



Аминосульфокислоты являются «внутренними солями» слабых оснований и сильных кислот, поэтому с кислотами они не взаимодействуют, а со щелочами образуют соли. Как отмечено [12], моносульфокислоты первичных аминов получают «методом запекания», который основан на способности кислых сульфатов первичных ароматических аминов превращаться при температурах порядка 180 °С в аминосульфокислоты, главным образом параряда. Так, при нагревании нескольких часов при 180–190°С свежеприготовленного сульфата анилина образуется *n*-аминобензолсульфокислота (сульфаниловая кислота). Однако для ненасыщенных кислот это неприемлемо и подобную реакцию проводят в более мягких условиях, как показано в статье [11]. Аналогичным способом возможно проведение сульфирования амидов жирных кислот *Спирулины* с подбором необходимых температурных, концентрационных и временных параметров реакции.

Поэтому нами была оптимизирована методика получения аминосульфокислоты жирных кислот масла *Спирулины* с использованием серной кислоты: в реакционный раствор, полученный после аминирования МЭЖК *Спирулины* (10 г) добавляли 10 мл H₂SO₄ (20% водный раствор), реакцию проводили при температуре 50–60 °С в течение 17 ч (3 рабочих дня). Однако в результате сульфирования амида жирных кислот *Спирулины* серной кислотой было обнаружено, что происходит разложение реакционной смеси, т.е. она, визуально, расслоилась.

Вследствие этого для сульфирования МЭЖК *Спирулины* было решено применить NaHSO₃, через стадию ацилирования амида масла *Спирулины* малеиновым ангидридом, аналогично описанному в работе [10].

Как и в случае получения амидосульфокислоты с применением серной кислоты, предварительно провели стадию аминирования МЭЖК *Спирулины*: в трехгорлую колбу, снабженную затвором и электромеханической мешалкой (для непрерывного перемешивания реакционной смеси в течение всего процесса), загружали 50 г МЭЖК *Спирулины* и 11 мл моноэтаноламина. Затем реакционную смесь доводили до 100°С и при этой температуре в течение 0,5 ч добавляли катализатор 0,1 г NaOH. Далее постепенно поднимали температуру до 120°С и при этой температуре синтез проводили в течение 3 ч.

Исходный раствор масла *Спирулины* и раствор, полученный в результате амидирования МЭЖК, проанализировали методом ИК-спектроскопии (рисунки 1, 2). Как видно из 1, характеристическая полоса, ответственная за СО-группу сложного эфира, в спектре масла *Спирулины* прописывается в области $\nu_{1708,2} \text{ см}^{-1}$. В спектре аминированных МЭЖК *Спирулины* (рисунок 2) эта полоса исчезает и появляется полоса в области $\nu_{1642,6} \text{ см}^{-1}$, соответствующая амидным группам модифицированных жирных кислотлипидной фракции. И, таким образом, реакция амидирования прошла практически полностью.

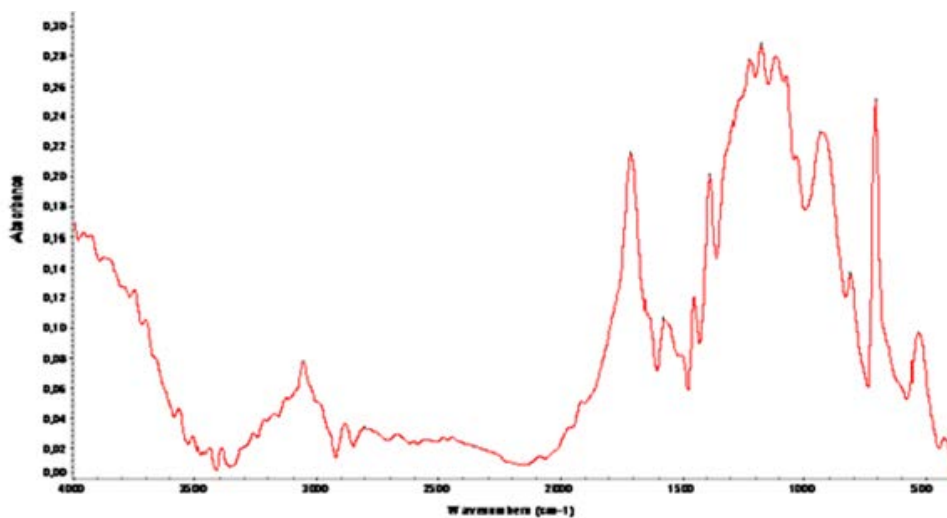


Рисунок 1 – ИК-спектр масла *Спирулины* в растворе на стеклах КВг

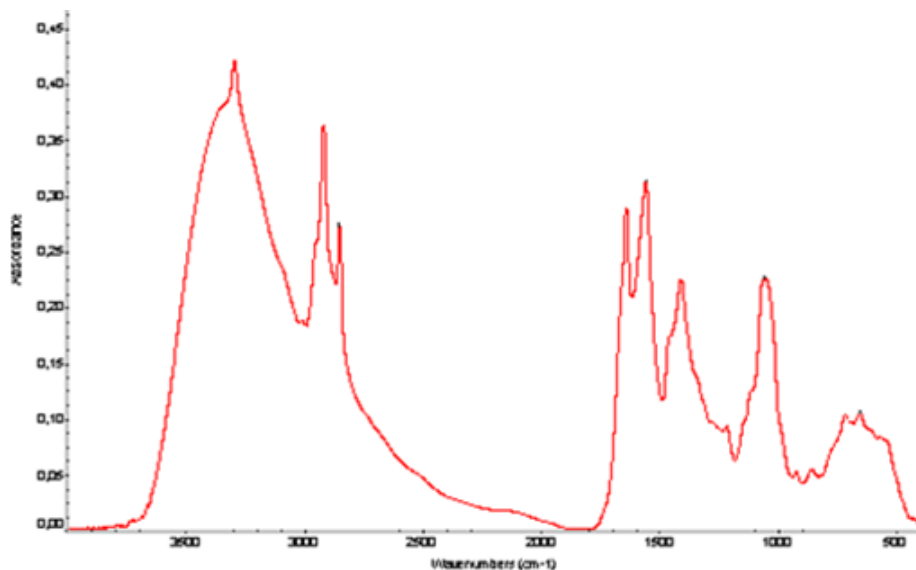


Рисунок 2 – ИК-спектр амида жирных кислот *Спирулины* в растворе на стеклах КВг

Для получения сульфированных биоразлагаемых ПАВ первоначально была проведена модификация амида масла *Спирулины* малеиновым ангидридом. Как известно из учебника по органической химии, в синтетической химии ангидриды часто применяют для ацилирования – реакции замещения атома водорода органических соединений остатком карбоновой кислоты RCO.

Реакцию ацилирования амида жирных кислот масла *Спирулины* с образованием моноэфира малеинового ангидрида и указанных жирных кислот проводили при соотношении амид жирных кислот *Спирулины*: малеиновый ангидрид=2:1 (35 и 15,51 г, соответственно), при температуре реакции 100°C и времени реакции 3 ч.

Полученный продукт идентифицировали методом ИК-спектроскопии (рисунок 3). На спектре продуктов реакции конденсации амида жирных кислот *Спирулины* с малеиновым ангидридом появляется полоса в области $\nu_{1711,5} \text{ см}^{-1}$, соответствующая кислотным группам, образовавшимся в ходе реакции. В спектре сохраняется полоса при $\nu_{1636,4} \text{ см}^{-1}$, ответственная за NH-группы. На спектре также имеется полоса валентных колебаний в области 1265 см^{-1} , свидетельствующая о наличии связи R-O-R', т.е. подтверждается образование в результате проведенной реакции ацилирования моноэфира малеинового ангидрида и жирных кислот масла *Спирулины*.

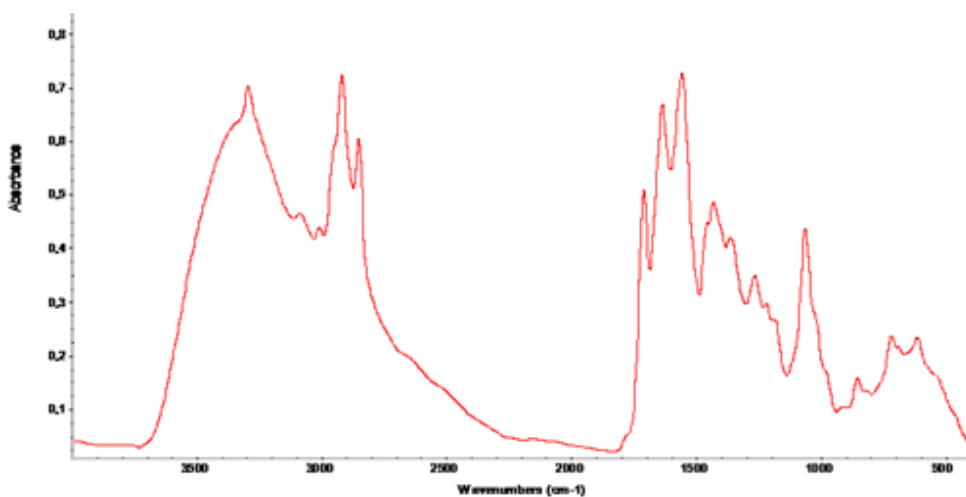


Рисунок 3 – ИК-спектр моноэфирамалеинового ангидрида и жирных кислот масла *Спирулины*

Сульфирование масла *Спирулины*, как отмечено выше, проводили с применением NaHSO_3 . С этой целью к полученному раствору моноэфира малеинового ангидрида и жирных кислот масла *Спирулины* добавляли 30 % водный раствор бисульфата натрия (15,74 г.). Температуру реакции 110°C поддерживали в течение 1,5 ч.

Были подобраны условия очистки конечного продукта для удаления нежелательных примесей и непрореагировавших компонентов: неоднократным промыванием различными органическими реагентами. В результате очистки конечного продукта сульфирования – моноэфира малеинового ангидрида и жирных кислот масла *Спирулины* – было определено, что при использовании петролейного эфира для промывки исследуемого раствора (2–3 разовая промывка) из него практически полностью удаляют нежелательные примеси и непрореагировавшие вещества. Очищенный продукт был проанализирован методом ИК-спектроскопии.

В спектре сульфированного производного жирных кислот *Спирулины* (рисунок 4) полоса поглощения в области $1643,5 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям NH-групп. Также имеется полоса с хорошей интенсивностью при $1388,3 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям связи S=O, что доказывает наличие сульфогрупп в модифицированной форме амида жирных кислот *Спирулины*.

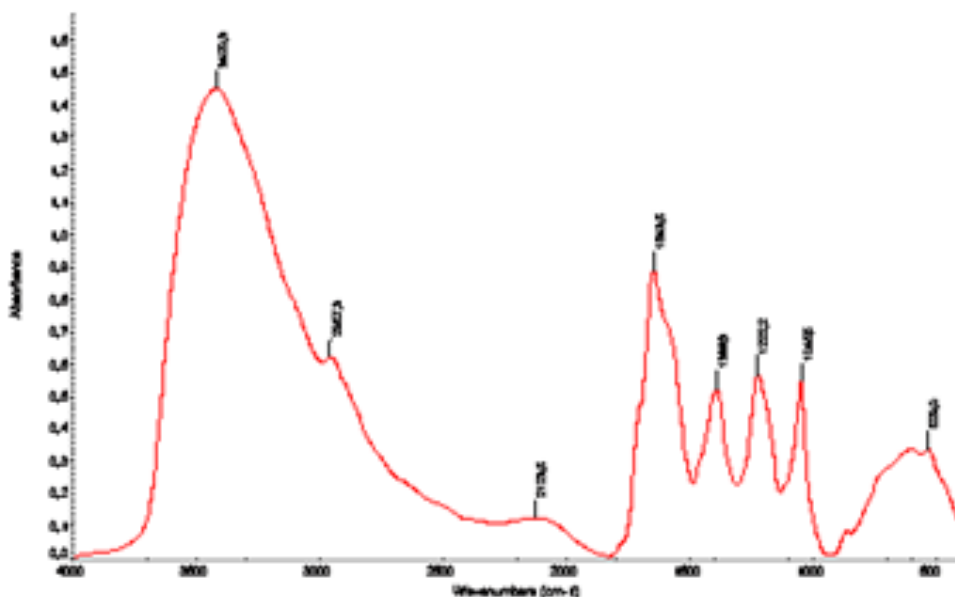


Рисунок 4 – ИК-спектр сульфированного производного жирных кислот липидной фракции *Спирулины*

Таким образом, на основании ИК-спектроскопических данных можно сказать, что в результате осуществления реакции сульфирования модифицированного амида жирных кислот *Спирулины* получено сульфированное производное жирных кислот липидной фракции биомассыданной водоросли.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Соловьев А.А., Лямин М.Я., Ковешников Л.А., Зайцев С.И., Киселева С.В. Водорослевая энергетика. – М.: Научное издание, 1997. – 196 с.
- [2] Кедик С.А., Ярцев Е.И., Гультяева Н.В. Спирулина – пища XXI века. – М.: Научное издание, 2006. – 166 с.
- [3] Комерсантъ. Наука 13.05.2020 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.kommersant.ru/doc/4309478> (дата обращения 14.01.2021).
- [4] Патент ЕПВ №023748 В1. Способ получения ациламидокарбоновых кислот / Харичиан Б., Ван А., Брэдреддайн А., Винтерс Д.Р., Дайвен П.Э.; опубл. 2016.07.29.
- [5] Akbar S., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Ayaz F.F., Alara O.R. Biosurfactants – a new frontier for social and environmental safety: a mini review // J. Biotech. Res. and Innovat. – 2018. – No. 2. – P. 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2018.09.001>.
- [6] Патент РФ № 2 352597 С1. Биоразлагаемая гранулированная полиолефиновая композиция и способ ее получения / Пономарев А.Н.; опубл. 2009.04.20.
- [7] Патент РФ № 2 606 990 С2. Биоразлагаемое вещество на основе возобновляемого сырья / ООО "Проект Экопак"; опубл. 2017.01.10.
- [8] Органикум. Практикум по органической химии: в 2-х томах. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – С. 353-377.
- [9] Umerzakova M.B., Donenov B.K., Kainarbaeva Z.N., Kartay A.M., Sarieva R.B. Pilot production of *Spirulina* biomass and obtaining of novel biodegradable surfactants // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2020. – Vol. 22, No. 3. – P. 219-226. <https://doi.org/10.18321/ectj973>
- [10] Patil H.V., Kulkarni R.D., Mishra S. Synthesis and Characterization of Ethanolamides from Natural Renewable Resources and Utilization in Surfactants Synthesis // Int. J. of Chem. and Chem. Engineer. – 2017. – Vol. 3, No. 2. – P. 69-74.
- [11] Исмаилов И.Т. Синтез и поверхностно-активные свойства солей сульфатированных амидов на основе олеиновой кислоты и этаноламинов // Kimya problemleri. – 2015. – № 2. – С. 144-152.
- [12] Моисеева Л.В., Пономарева Л.Ф. Методы органического синтеза: галогенирование, сульфирование. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2008. – 30 с.

REFERENCES

- [1] Solov'ev A.A., Lyamin M.Ya., Koveshnikov L.A., Zayitsev S.I., Kiseleva S.V. Vodoroslevaya energetika. M.: Nauchnoeizdanie, 1997. 196 p.
- [2] Kedik S.A., Yartsev E.I., Dul'tyaeva N.V. Spirulina – pishcha XXI veka. M.: Nauchnoe izdanie, 2006. 166 p.
- [3] Komersant'. Nauka 13.05.2020 [elektronnyyresurs]. Rezhim doctupa: <https://www.kommersant.ru/doc/4309478> (data obrashcheniya 14.01.2021).
- [4] Patent EPV № 023748 B1. Sposob polucheniya atsilamidokarbonovykh kislot / Kharichian B., Van A., Bredreddayin A., Binters D.R., Dayiven P.E.; opubl. 2016.07.29.
- [5] Akbar S., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Ayaz F.F., Alara O.R. Biosurfactants – a new frontier for social and environmental safety: a mini review // J. Biotech. Res. and Innovat. 2018. No. 2. P. 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2018.09.001>.
- [6] Patent RF № 2 352597 C1. Biorazlagaemaya granulirovannaya poliolefinovaya kompozitsiya I sposob ee polucheniya / Ponomarev A.N.; opubl. 2009.04.20.
- [7] Patent RF № 2 606 990 C2. Biorazlagaemoe veshchestvo na osnove vozobnovlyаемого syr'ya / ООО "ProektEkoпak"; opubl.2017.01.10.
- [8] Organikum. Praktikum po organicheskoyi khimii: v 2-kh tomakh. M.: Mir, 1979. Vol. 2. P. 353-377.
- [9] Umerzakova M.B., Donenov B.K., Kainarbaeva Z.N., Kartay A.M., Sarieva R.B. Pilot production of *Spirulina* biomass and obtaining of novel biodegradable surfactants // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2020. Vol. 22, No. 3. P. 219-226. <https://doi.org/10.18321/ectj973>

[10] Patil H.V., Kulkarni R.D., Mishra S. Synthesis and Characterization of Ethanolamides from Natural Renewable Resources and Utilization in Surfactants Synthesis // Int. J. of Chem. and Chem. Engineer. 2017. Vol. 3, No. 2. P. 69-74.

[11] Ismailov I.T. Sintez i poverkhnostno-aktivnye svoystva soleyi sul'fatirovannykh amidov na osnove oleinoyi kisloty i etanolaminov // Kimya problemlari. 2015. No. 2. P. 144-152.

[12] Moiseeva L.V., Ponomareva L.F. Metody organicheskogo sinteza: galogenirovanie, sul'firovanie. Voronezh: Izd-vo VGU, 2008. 30 p.

Резюме

*М. Б. Өмірзақова, Б. Қ. Доненов,
Р. Б. Сариева, Ж. Н. Қайнарбаева*

СПИРУЛИНА МАЙЫНЫҢ СУЛЬФАТТАЛҒАН МАЙ ҚЫШҚЫЛДЫ ТУЫНДЫСЫН ДАЙЫНДАУ

Жұмыста Спирулина майының жаңа сульфатталған май қышқылды туындысы алынды. Бұл туынды микробалдырлардың құрғақ биомассасынан бірнеше сатыда алынады: липидтерді құрғақ биомассадан бөліп алу, липидті метилдеу, Спирулина май қышқылдарының түзілген метил эфирлерін аминдеу, амидті малеин ангидридімен модификациялау және синтезделген моноэфирдің натрий бисульфатымен реакциясы. Сульфатталған туынды синтезінің барлық кезеңдерінің оңтайлы шарттары жүзеге асырылды. Бастапқы қосылыстар мен реакция өнімдері ИҚ-спектроскопия арқылы анықталды.

Түйін сөздер: биомасса, Спирулина майы, аминдеу, ацилдеу, сульфаттану.

Summary

*M. B. Umerzakova, B. K. Donenov,
R. B. Sarieva, Zh. N. Kaynarbaeva*

PREPARATION OF SULPHATED FATTY ACID DERIVATIVES OF SPIRULINA OIL

A new sulfonated derivative of Spirulina oil fatty acids was obtained in the work. This derivative is obtained from dry biomass of microalgae in several stages: extraction of lipids from dry biomass, lipid methylation, amination of the formed methyl esters of Spirulina fatty acids, modification of amide with maleic anhydride and subsequent reaction of the synthesized monoester with sodium bisulfate. The conditions for all stages of the synthesis of the sulfonated derivative were optimized. The initial compounds and reaction products were identified by IR spectroscopy.

Key words: biomass, Spirulina oil, amination, acylation, sulfonation.

Information about authors:

| | |
|--|---|
| <i>Umerzakova Maira Berdigaliyeva</i> | dok. chem. sci., professor, chief Researcher, JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; ORCIDID: umerzak@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-9392-4637 |
| <i>Donenov Beisen Kaynarbaevich</i> | cand. chem. sci., senior researcher, JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; beisdonenov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-8197-5808 |
| <i>Sarieva Rakhima Baymukhametovna</i> | cand. chem. sci., senior researcher, JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; sarieva.rahima@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-1566-4611 |
| <i>Kaynarbaeva Zhaniya Nurbekovna</i> | junior researcher, JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; zhaniya_90nk@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-7500-1097 |

УДК 66.046.44: 631.851

М. А. ЖОЛМАГАНБЕТОВА^{1,*}, *С. УСМАНОВ*², *Г. ОМАРОВА*²,
*Б. С. ЗАКИРОВ*³, *Ш. БАЙБАЩАЕВА*², *Э. Н. РАМАЗАНОВА*²

¹ Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы;

² «Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан Республикасы;

³ «Өзбекстан Республикасы ҒА, Жалпы және бейорганикалық химия институты», Ташкент, Өзбекстан Республикасы.

*E-mail: marzhan.zholmaganbetova.75@mail.ru

МЫРЫШ ФИТОҚОСЫЛЫСЫ МЕН МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТТАНФОСФОРЛЫ ТЫҢАЙТҚЫШ АЛУ

Аннотация. Ұсынылып отырған мақалада мырыш фитоқосылысы бар монокальций фосфатының тыңайтқыштық қасиеті қарастырылған. Алынған жүйелердің физика-химиялық қасиеттері және тауарлық сапасының нәтижелері келтірілген.

Өсімдіктерден жоғары өнім алу барысында фосфор элементінің маңызы зор. Ауыл шаруашылығында қолданылатын фосфорлы тыңайтқыштардың негізгі кемшіліктерінің бірі фосфор пентаоксидіне шаққанда 20-22%-дан артпайтын қоректік заттар деңгейінің төмен болуы. Құрамында фосфор қосылыстары бар тыңайтқыштардың төмен тиімділік көрсетуінің бір себебі, олардың топырақ құрамындағы заттармен ерімейтін қосылыстар түзуге бейімділігі. Осының нәтижесінде қоректік заттар өсімдік бойына толық көшпейді, ал түзілген ерімейтін қосылыстар топырақ құрамы мен құрылымының өзгеруіне әкеліп соқтырады. Осы орайда, агрохимиялық зерттеулер нәтижесінде фитоқосылыстардың фосфор қосылыстарына тікелей әсер етіп, олардың топырақ құрамында тыңайтқыштық тиімділігін арттыратындығы анықталынған.

Түйін сөздер: фосфорлы тыңайтқыштар, мырыш, монокальцийфосфат, фитоқосылыстар, рентгенфазалық талдау, фитопрепараттар;

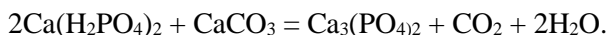
Кіріспе. Фосфор қосылыстары өсімдік жасушаларының ажырамас бөлігі, ол нуклеин қышқылдарының құрамына кіреді, олар өсімдік ағзаларының ақуыз синтезі және тұқым қуалаушылық қасиеттерін беру сияқты маңызды үдерістеріне қатынасады. Өз кезегінде, нуклеин қышқылдары жасуша ядроларының құрылысына қатысатын нуклеопротеидтер деп аталатын өсімдік ағзаларында ақуыздармен кешенді қосылыстар түзеді.

Фосфор сонымен қатар өсімдіктердегі биохимиялық процестердің бағыты мен жылдамдығын анықтайтын заттарда – дәрумендерде, гормондарда, ферменттерде болады. Фосфордың радиоактивті изотопы (P32) агрохимиялық тәжірибелерде қолданылған алғашқы жасанды радиоизотоп болды [1, 2]. Өсімдіктер үшін фосфор көзі топырақ фосфаттары мен тыңайт-

қыштар болып табылады. Аналық тау жыныстарында фосфор қышқылы құрамында фосфор бар көптеген минералдарға кіреді, олардың ішінде негізгі орын фторапатит алады. Жер қыртысында оның үлесіне шамамен 95% фосфат келеді. Фосфор қышқылы негізінен осы топырақтың пайда болуына жол берген тау жыныстарынан шыққан [3].

Тау жыныстарының желденуі кезінде фосфор қышқылының мөлшері кейде біршама артады. Бұл фосфордың шайылмайтын кальциймен, темірмен, алюминиймен нашар еритін қосылыстар түзетіндігімен түсіндіріледі.

Өсімдік шаруашылығында қолданылатын фосфорлы тыңайтқыштардың құрамындағы негізгі қоректік заттар моно-, дикальцийфосфаттар болып табылады. Бірақ фосфорлы тыңайтқыш топыраққа түскенде төменгі реакциялардың нәтижесінде моно-, дикальцийфосфат трикальций фосфатқа өтіп өсімдік өсуіне қолайсыз формаға өтеді. Соның себебінен фосфорлы тыңайтқыштың пайдалы коэффициенті 20-22 % аспайды.



Жұмыста монокальцийфосфаттың ауыл шаруашылықдақылдарынан мол өнім алуға тиімді пайдалы коэффициентін көтеру жолдары қарастырылған.

Әдебиеттерде [4, 5] фитоқосылыстардың әсерінен фосфор тыңайтқышының пайдалы коэффициенті жоғарылайтыны келтірілген.

Жұмыстың мақсаты: мырыш фитоқосылысы мен монокальцийфосфатты синтездеу және алынған үлгінің химиялық, тауарлық қасиеттерін анықтау.

Міндеттері:

- мырыштың фитоқосылысын алу;
- мырыш фитоқосылысы мен монокальцийфосфат негізінде жаңа зат алу;
- алынған жаңа үлгіге рентген фазалық талдау жасау;
- алынған заттың ылғал сіңіргіштігін анықтау;
- тауарлық қасиетін анықтау.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Ауыл шаруашылығына тиімді суспензияланған композиция алуды мақсат етеді.

Мырыш сульфатының фитоқосылысын алу.

- 1:1 массалық ара қатынасында мырыш фитоқосылысын алу. Ол үшін 5 грамм мырыш сульфаты мен 5 грамм (4%) фитоқосылысын 100 мл суда ерітіп, 45-50°C температурасында 2 сағат мерізіміне (жылдамдығы 160 айн./мин) араластырғышқа қойылды. Алынған суспензия 25-30 °C кептіріледі.

- 1:1 массалық ара-қатынасында мырыш фитоқосылысы мен монокальцийфосфатын сумен химиялық әрекеттесу нәтижесінде жаңа зат алу. Ол үшін 8 грамм мырыш сульфаты ФҚ мен 8 грамм монокальцийфосфатты 100 мл суда ерітіп, араластырғышта 90 минут қойып, дайын суспензияны шыныға құйып 25-30 °C-та 24 сағат кептіреді.

ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ

Алынған қосылыстардың үлгі-сынамаларының рентген фазалық талдау нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

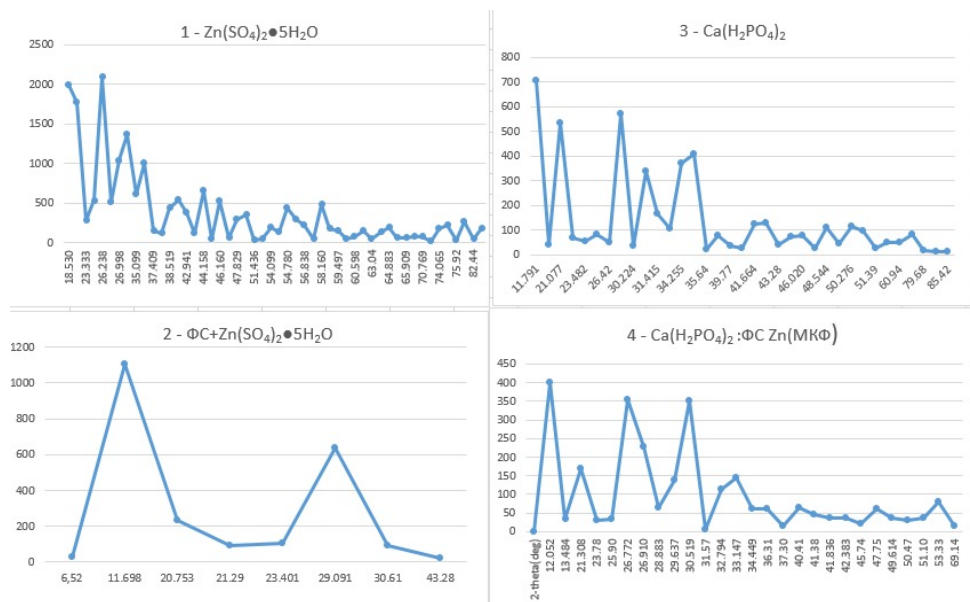
1-кесте – Сынама – үлгілерінің рентгендік фазалық сипаттамасының сандық көрсеткіштері

| theta(deg) | Zn(SO ₄) ₂ ·5H ₂ O | ФҚ+Zn(SO ₄) ₂ ·5H ₂ O | Ca(H ₂ PO ₄) ₂ | Ca(H ₂ PO ₄) ₂ :ФҚ Zn(МКФ) |
|------------|--|---|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 0 | | | | |
| 5 | | | | |
| 6.52 | | 7,2 | | |
| 10 | | | | |
| 11.698 | | 100 | | |
| 11.791 | | | | 100 |
| 12.052 | | | 100 | |
| 13.484 | | | 8,2 | |
| 18.53 | 3,1 | | | |
| 18.709 | 100 | | | |
| 20.753 | | 23,1 | | |
| 21.077 | | | | 90,52 |
| 21.29 | | 16,8 | | |
| 21.308 | | | 43,1 | |
| 21.664 | | | | 20 |
| 23.465 | 32 | | | |
| 23.903 | | | | 18,3 |
| 26.6 | 89 | | | |
| 26.998 | 33 | | | |
| 29.091 | | 56,8 | | |
| 29.279 | 44 | | | |
| 29.637 | | | 78 | |
| 30.224 | | | | 74,7 |
| 30.519 | | | | 40 |
| 30.601 | | | | 29,4 |
| 30.61 | | 15,2 | | |
| 34.449 | | | 77,4 | |
| 34.471 | | | | 46,4 |
| 35.099 | 56,4 | | | |
| 35.675 | 31 | | | |
| 37.409 | 42,4 | | | |
| 37.06 | | | | 22 |
| 40.946 | | | | 27,3 |
| 41.294 | 28,42 | | | |
| 41.38 | | | 11 | 11 |
| 42.146 | | | | 26,4 |
| 42.941 | 26,3 | | | |
| 43.22 | 30,5 | | | |
| 45.374 | | | | 22 |
| 44.834 | 25,2 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|------|---|----|----|
| 45.74 | | | 10 | |
| 50.276 | | | | 25 |
| 50.448 | 26,8 | | 16 | |
| 50.47 | | | 21 | |
| 55.587 | 27,3 | | | |
| 59.497 | 28,2 | | | |
| 60.94 | | | | 13 |
| 69.14 | | | 12 | |
| 70.769 | 16,8 | | | |
| 72.621 | | | | 20 |
| 72.68(| 16,6 | | | |
| 75.92 | 16,4 | | | |
| 82.44 | 18,4 | | | |
| 86.614 | 16,6 | | | |

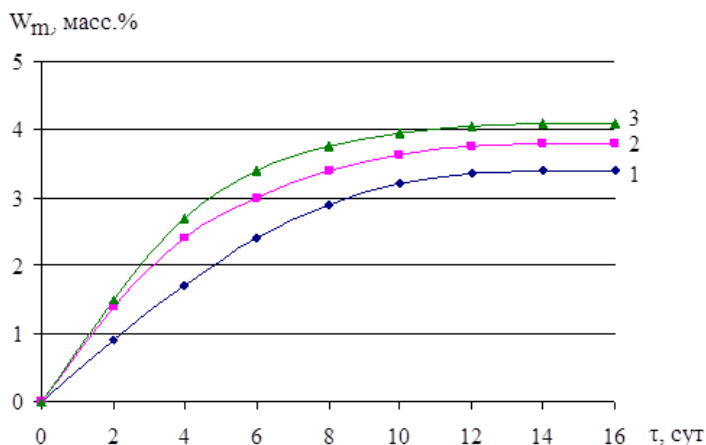
Алынған үлгілерді рентгендік фазалық анализ (1-кесте) нәтижесінде мырыш сульфаты фитоқосылысында 11,698; 20.753; 29.091 және монокальций фосфатпен мырыш фитоқосылысында 11.791; 21.077; 30.224; 34.471; 50.276 мәндеріне сәйкес рентгенограммаларда жаңа үшкір шыңдардың пайда болғанын көруге болады. Сонымен бірге 1-суретте рентген фазалық талдау графигі келтіріледі.

Фитопрепараттарды алу технологиясында сақтау, ылғал сіңіргіштігі, тауарлық қасиеттері өте қажет [6].

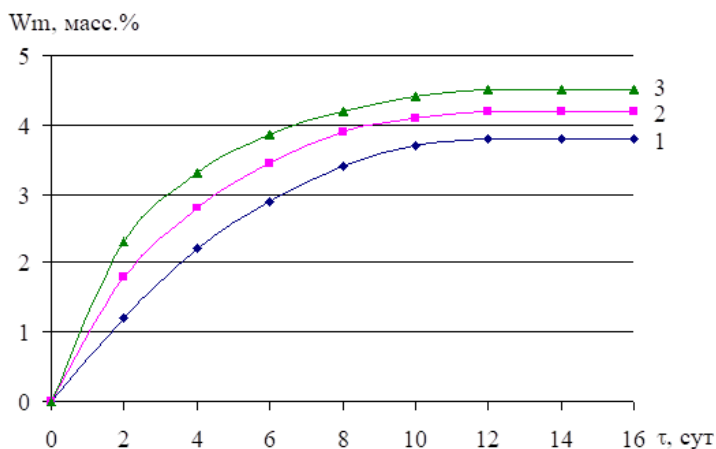


1-сурет – Алынған үлгілердің рентген фазалық талдау графигі

Алынған ФК:Zn(SO₄)₂·5H₂O және Ca(H₂PO₄)₂:ФК Zn(SO₄)₂·5H₂O ылғал сіңіргіштігі зерттелді. Зерттеу нәтижелері 2-3-суреттерде көрсетілді.



2-сурет – ФК: Zn(SO₄)₂·5H₂O = 1:1 кезінде композицияның ылғал сіңіру динамикасы, атмосфераның салыстырмалы ылғалдылығы: 1 – 40 %; 2 – 60 %; 3 – 80 %



3-сурет – Ca(H₂PO₄)₂:ФК Zn(SO₄)₂·5H₂O = 1:1 кезінде композициясының ылғал сіңіру динамикасы, атмосфераның салыстырмалы ылғалдылығы: 1 – 40 %; 2 – 60 %; 3 – 80 %

2-суретте атмосфераның салыстырмалы ылғалдылығы 40%, 60% және 80% кезінде фитоқосылыс пен мыс сульфаты композициясының уақыт (тәулік) бойынша ылғал сіңіру қисықтары берілген, ФК: Zn(SO₄)₂·5H₂O массалық қатынасы 1:1; ФК: Zn(SO₄)₂·5H₂O = 1:1 болғанда тепе-теңдік ылғалдылық салыстырмалы атмосфералы ылғалдылық кезінде 40% – 3,4 масс.% ылғалға тең, 60% - 3,8 масс.% ылғал, 80% - 4,1 масс.% (2-сурет).

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2:\text{ФКZn}(\text{SO}_4)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1:1$ болғанда тепе-теңдік ылғалдылық салыстырмалы атмосфералы ылғалдылық кезінде 40% 3,6 масс.% ылғалға тең, 60% - 4,0 масс.% ылғал, 80% - 4,2 масс.% (3-сурет).

Салыстырмалы ылғалдылықтағы (40%, 60% және 80%) мәндерге қарағанда тепе-теңдік ылғалдылығынан алынған нәтижелер маңызды емес практикалық мәнге ие және оларды алудың жазғы, күзгі-көктемгі, қысқы жағдайларында қатты тыңайтқыш композициясын қандай қалдық ылғалға дейін кептіру керектігін анықтайды [6].

Қатты тыңайтқыш композициясының себілуі, түсу бұрышы және саңлауға сәйкес келу диаметрін анықтау бойынша тәжірбиелік мәндер 2-кестеде көрсетілген.

Зерттеу кезінде кіріс параметрі атмосфераның салыстырмалы ылғалдылығы 40%, 60% және 80% кезінде W_m тыңайтқыштардың тепе-теңдік ылғалдылығын анықтайтын ылғал мөлшері болды [8].

2-кесте – Алынған композициясының себілуі, түсу бұрышы және саңлауға сәйкес келу диаметрі (түйіршіктің мөлшері 1-2 мм)

| Атм., салыстырмалы ылғалдылығы, % | Тыңайтқыш ылғалдылығы, % | Түйіршіктің саңлауға сәйкес келу диаметрі, мм | Меринг бойынша себілуі, балл | Түсу бұрышы, град. |
|---|--------------------------|---|------------------------------|--------------------|
| $\text{ФК} : \text{Zn}(\text{SO}_4)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1:1$ | | | | |
| 40 | 3,4 | 10 | 8 жоғары | 32 |
| 60 | 3,8 | 20 | 8 | 34 |
| 80 | 4,1 | 25 | 8 | 37 |
| $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 : \text{ФК Zn}(\text{SO}_4)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1:1$ | | | | |
| 40 | 3,6 | 15 | 8 жоғары | 33 |
| 60 | 4,0 | 25 | 8 | 36 |
| 80 | 4,2 | 25 | 8 | 38 |

Қорытынды. Алынған нәтижелерге сүйене отырып, құрамында фосфоры бар қатты композициясын жазғы, күзгі-көктемгі, қысқы сақтау жағдайларында жақсы тауарлық қасиеттерге ие, саңлауға сәйкес келу диаметрі 10-25 мм, Меринг бойынша 8 балл, және түсу бұрышы 32-38°. Ауыл шаруашылығында қолданылатын фосфорлы тыңайтқыштардың негізгі кемшіліктерінің бірі фосфор пентаоксидіне шаққанда 20-22%-дан артпайтын қоректік заттар деңгейінің төмен болуы. Құрамында фосфор қосылыстары бар тыңайтқыштардың төмен тиімділік көрсетуінің бір себебі, олардың топырақ құрамындағы заттармен ерімейтін қосылыстар түзуге бейімділігі. Осының нәтижесінде қоректік заттар өсімдік бойына толық көшпейді, ал түзілген ерімейтін қосылыстар топырақ құрамы мен құрылымының өзгеруіне әкеліп соқтырады.

ЭДЕБИЕТ

[1] Алимкулов С.О., Мурадова Д.К. Биологическая роль фосфора в жизни растений // Журнал «Молодой ученый». – Алматы, 2015. – № 10 (90). – С. 44-46.

[2] Алимкулов С.О., Сапаров А.А. и др. Применение радиоактивного изотопа фосфора (P32) в агрохимических исследованиях // Молодой ученый. – 2015. – № 24(104). – С. 58-60.

[3] Алимкулов С.О., Рахимова М. и др. Использование растениями фосфора почвы и удобрений // «Вестник современной науки» научно-теоретический журнал. ISSN 2410-2563. Педагогика. – Волгоград, 2015. – № 4. – С. 20-22.

[4] Усманов С., Идрисов Д.А., Исекешев А.О. Восстановление плодородия почв, защита и питание растений. Стратегическая политика ТОО Агропромышленный концерн «Сункар» в решении проблем. – Алматы, 2003. – 404 с.

[5] Кочетков В.В., Дубейковский А.Н., Боронин А.М. Ризосферные псевдомонады для защиты растений от фитопатогенов // Новые направления в биотехнологий. – Пушкино, 1990. – С. 36-37.

[6] Каменщикова В.И. Влияние фосфорных удобрений на биологическую активность засоленных почв лесостепного Зауралья // Геогр. аспекты прогр. СССР. – Пермь, 1990. – С. 143-150.

[7] Thompson J.P. Bioassay of phosphorus deficiency in Queensland Wheat soils by the Azotbacter plaque method // Queensland J. Agr. and Anim Sci. – 1988. – Vol. 45, No. 1. – P. 35-44.

[8] Усманов С. Биопрепараты и биоудобрения, плодородие почв, урожай. – Алматы, 2006. – 222 с.

REFERENCES

[1] Alimkulov S.O., Muradova D.K. Biologicheskaya rol' fosfora v zhiznirastenij // Zhurnal «Molodoy uchenyj». Almaty, 2015. No. 10(90). P. 44-46.

[2] Alimkulov S.O., Saparov A.A. i dr. Primenenie radioaktivnogo izotopa fosfora (R32) v agrohicheskikh issledovaniyah // Molodoy uchenyj. 2015. No. 24(104). P. 58-60.

[3] Alimkulov S.O., Rahimova M. i dr. Ispol'zovanie rasteniyami fosfora pochvy i udobrenij // «Vestnik sovremennoj nauki» nauchno-teoreticheskij zhurnal. ISSN 2410-2563. Pedagogika. Volgograd, 2015. No. 4. P. 20-22.

[4] Usmanov S., Idrisov D.A., Isekeshv A.O. Vosstanovlenie plodorodiya pochv, zashchita i pitanie rastenij. Strategicheskaya politika TOO Agropromyshlennyj koncern «Sunkar» v reshenii problem. Almaty, 2003. 404 p.

[5] Kochetkov V.V., Dubejkovskij A.N., Boronin A.M. Rizosfernye psevdomonady dlya zashchity rastenij ot fitopatogenov // Novye napravleniya v biotekhnologij. Pushchino, 1990. P. 36-37.

[6] Kamenshchikova V.I. Vliyanie fosfornyh udobrenij na biologicheskuyu aktivnost' zasolennyh pochv lesostepnogo Zaural'ya // Geogr. aspekty pro progr. SSSR. Perm', 1990. P. 143-150.

[7] Thompson J.P. Bioassay of phosphorus deficiency in Queensland Wheat soils by the Azotbacter plaque method // Queensland J. Agr. and Anim Sci. 1988. Vol. 45, No. 1. P. 35-44.

[8] Usmanov S. Biopreparaty i bioudobreniya, plodorodie pochv, urozhaj. Almaty, 2006. 222 p.

Резюме

*М. А. Жолмаганбетова, С. Усманов, Г. Т. Омарова,
Б. С. Закиров, Ш. Байбацаева, Э. Н. Рамазанова*

ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРНОГО УДОБРЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ФИТОСОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА
И МОНОКАЛЬЦИЙ ФОСФАТА

В статье приведены результаты исследований по синтезу монокальцийфосфата с фитосоединением цинка. Изучением химического взаимодействия монокальцийфосфата с фитосоединением цинка, исследования физико-химических и товарных свойств их определены оптимальные составы фосфорных удобрений на основе монокальцийфосфата с фитосоединением цинка.

Учитывая значение фосфора для формирования ткани растений в повышении урожайности сельскохозяйственных культур, основное внимание уделено на усвояемость фосфорных соединений растениями, которое имеет первостепенное значение. Общеизвестно, что одним из основных недостатков, используемых в растениеводстве фосфорных удобрений, является низкий коэффициент использования питательного пентаоксида фосфора, который не превышает 20-22 %. Факт низкого коэффициента использования питательного пентаоксида фосфора в удобрениях связано с его ретроградацией в почве с образованием не усвояемых растениями соединений.

Агрохимическими исследованиями установлено, что фитосоединения повышают коэффициент использования фосфорсодержащих удобрений.

Ключевые слова: фосфорсодержащие удобрения, цинк, монокальцийфосфат, фитосоединения, рентгенфазовый анализ, фитопрепараты.

Summary

*M. A. Zholmaganbetova, S. Usmanov, G. T. Omarova,
B. S. Zakirov, Sh. Baybashchaeva, E. N. Ramazanova*

PREPARATION OF PHOSPHORIC FERTILIZER BASED
ON PHYTOCOMPOSITION OF ZINC
AND MONOCALCIUM PHOSPHATE

In this article the results of synthesis of monocalcium phosphate with a zinc phytocompound are considered. By studying the chemical interaction of monocalcium phosphate with a zinc phytocompound, studying their physicochemical and commercial properties, the optimal compositions of phosphorus fertilizers based on monocalcium phosphate with a zinc phytocompound have been determined.

Considering the importance of phosphorus for the formation of plant tissue in increasing the productivity of agricultural crops, the main attention is paid to the assimilation of phosphorus compounds by plants, which is of paramount importance. It is well known, that one of the main disadvantages of phosphorus fertilizers used in crop production is the low utilization rate of nutritive phosphorus pentoxide, which does not exceed 20-22%. The fact of the low utilization rate of nutritious phosphorus pentoxide in fertilizers is

associated with its retrogradation in the soil with the formation of compounds not assimilated by plants.

Agrochemical studies have established that phytochemicals increase the utilization rate of phosphorus-containing fertilizers.

Keywords: phosphorus-containing fertilizers, zinc, monocalcium phosphate, phyto-conditions, X-ray phase analysis, phytopreparations.

Information about authors:

| | |
|---|---|
| <i>Zholmaganbetova Marzhan Amanbaevna</i> | PhD student, Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; marzhan.zholmaganbetova.75@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-7057-3969 |
| <i>Usmanov Sultan</i> | Doctor of technical science, professor, "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences" JSC, Almaty, the Republic of Kazakhstan; usmanov_su@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-9747-3589 |
| <i>Omarova Gaukar Tungushbaevna</i> | Candidate of technical science, senior researcher. "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences" JSC, Almaty, the Republic of Kazakhstan; gtomarova@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-3233-3083 |
| <i>Zakirov Baktyar Soburzhanovuzh</i> | Doctor of technical science, professor, Uzbekistan Academy of Sciences, Institute of General and Inorganic Chemistry, Tashkent; zakirov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-5677-983X |
| <i>Baybashchaeva Shinar</i> | Research associate, "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences" JSC, Almaty, the Republic of Kazakhstan; bs.shinar@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6071-9362 |
| <i>Ramazanova Elzira Nuradilovna</i> | Research associate, "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences" JSC, Almaty, the Republic of Kazakhstan; elzira82@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-8046-0159 |

УДК 66.081.5

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ^{1,}, Л. К. ЫСҚАҚ², Б. ТОТХУСҚЫЗЫ²,
Н. О. МЫРЗАХМЕТОВА², О. В. СУБЕРЛЯК³*

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

² Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Республика Казахстан;

³ Национальный университет «Львовская политехника», Львов, Украина.

*E-mail: jumadilov@mail.ru

СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ КОМПЛЕМЕНТАРНЫХ К ИОНАМ ЛАНТАНА И СКАНДИЯ

Аннотация. Исследовано влияние соотношения растворитель/мономер (S/M) на структуру и адсорбционные свойства микропористых полимерных частиц, импринтированных ионами лантана и скандия. Микропористые частицы, импринтированные ионами лантана и скандия, были получены из двух функциональных мономеров-метакриловой кислоты (МАК) и винилпиридина (4-ВП) – путем образования комплекса с темплатным ионом лантана и скандия путем ионных взаимодействий. Самосборный комплекс лантан/мономер полимеризовали в присутствии сшивателя диметакрилата этиленгликоля (ЭГДМА) методом суспензионной полимеризации. Химическую структуру, морфологию и адсорбционную способность импринтированных ионами лантана и скандия микропористых частиц анализировали с помощью инфракрасной спектроскопии. Молекулярные полимеры показали высокую селективность по отношению к иону лантана и скандия.

Ключевые слова: молекулярный импринтинг, селективность, сорбция, ионы La^{3+} , Sc^{3+} .

В настоящее время в производстве высокотехнологичной продукции широко используются редкоземельные металлы (РЗМ). Они применяются при создании смартфонов, планшетов, 3D-телевизоров, гибридных автомобилей, авиатурбин, энергосберегающих ламп, сверхпрочных керамических изделий, в ядерной энергетике, а также в медицине и других отраслях промышленности. В связи с этим, спрос на РЗМ неуклонно увеличивается и, в дальнейшем, для увеличения объемов получаемых металлов будет возрастать роль рециклинга, т.е. повторного использования РЗМ, извлеченных из вторичного сырья: отходов глиноземного производства, электронного лома, отработанных катализаторов, зол и других отходов.

Молекулярный импринтинг – это новый метод селективной адсорбции [1]. Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) получают в результате молекулярного импринтинга – сополимеризации функционального и

сшивающего мономеров в присутствии целевой молекулы (шаблона). После удаления такой молекулы из сетчатого полимера в структуре матрицы образуются полости, комплементарные целевой молекуле стереометрически и по расположению активных центров (образующих связи с соответствующими элементами этой молекулы). Вследствие этого МИП обладают высокой селективностью и сорбционной ёмкостью в отношении шаблона и во многих случаях, наиболее близких к нему по структуре соединений. Отпечатанные полимеры обычно получают в три этапа. В приведенной ниже схеме (рисунок 1) можно условно выделить три ключевых стадии.

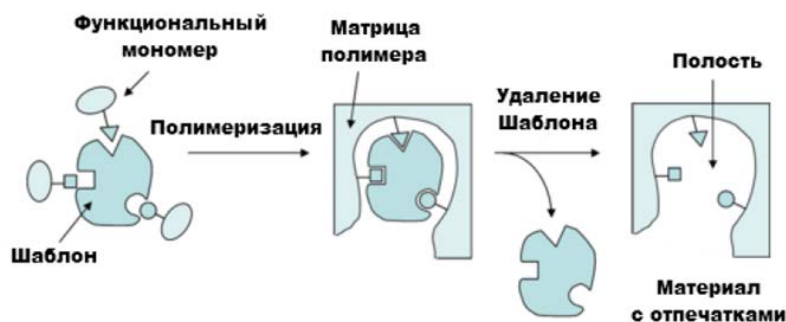


Рисунок 1 – Схема получения молекулярно-импринтированных полимеров

Матрица и полимеризуемые лиганды смешиваются и формируются, а затем полимеризуются с получением сополимеров в присутствии многих поперечных линкеров с последующим извлечением матрицы из сополимера [2]. Технология молекулярного импринтинга широко применяется в различных областях, таких как сенсорные и встроенные устройства, доставка лекарственных средств, разделение и скрининг соединений биологического происхождения, мембраны для биомолекулы и белки в водной среде, а также датчики для мониторинга токсичного урана [3].

При промышленном производстве полимерных частиц методом суспензионной полимеризации соотношение подачи S/M является важным экономическим фактором, поскольку оно определяет производительность процесса. Чтобы уменьшить соотношение подачи S/M и тем самым повысить производительность, концентрацию поверхностно-активного вещества обычно увеличивают. В этом исследовании несколько основных синтетических переменных, таких как концентрация поверхностно-активного вещества и температура, контролируются для уменьшения отношения S/M для получения хорошо определенных частиц. Также изучено и обсуждено влияние соотношения подачи S/M на морфологию и селективное сепарационное поведение синтезированного молекулярно-импринтированного полимера (МИП).

Привлекательность импринтированных полимеров для практического использования обусловлена такими их свойствами, как высокая стабильность, простота получения, сопоставимые с природными рецепторами аффинность и селективность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Соль лантана $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, функциональные мономеры метакриловой кислоты (МАК), 4-винилпиридина (4-ВП) и этиленгликоль - диметакрилата (EGDMA) были поставлены компанией Sigma–Aldrich (Милуоки, Висконсин, США). Азобисизобутиронитрил (ДАК, Sigma–Aldrich, был использован в качестве инициатора и гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) в качестве стабилизатора реакции полимеризации. Все остальные химические вещества получены в качестве реагентов марки Sigma–Aldrich. Вода, использованная в этом эксперименте, была деионизирована (DI water).

Получение La(III) импринтированных микропористых частиц. Металлические ионно-импринтированные полимеры (МИИП) получали в микросферической форме методом суспензионной полимеризации с добавками La^{3+} , Sc^{3+} , МАК, 4-ВП, EGDMA и ДАК. Состав La^{3+} и Sc^{3+} , МАК, 4-ВП и EGDMA составлял 1:2:2:8 в молярном соотношении, а количество ДАК к общему количеству мономерной системы составляло 2 мас.% в ДИ-воде. В приготовлении МИИП была применена серия соотношений подачи S/M. Соотношение подачи S/M определяли как отношение количества растворяющей системы (вода и пороженный растворитель (толуол) к количеству мономерной системы (МАК, 4-ВП и EGDMA).

Реакцию проводили в 250 мл трехгорловом реакторе, оснащенный механической мешалкой. В реактор помещали толуол (10 мл) и водный раствор ГЭЦ. Концентрация ГЭЦ составляла 1-7 мас.% к мономерной системе (мономер + кросслинкер). Реакцию полимеризации проводили при скорости перемешивания 50 об/мин в течение 15 мин при комнатной температуре, а затем 6 ч при комнатной температуре 70 °C в атмосфере Ar_2 . После завершения полимеризации полученные частицы многократно промывали DI – водой и ацетон для удаления примесей и любого оставшегося непрореагировавшего мономера. Очищенные шарики сушили течение 24 ч. Одни и те же эксперименты проводились при различных температурах 75 и 80°C. Не импринтированный полимер также получен по той же методике в тех же условиях, за исключением использования La^{3+} , Sc^{3+} для сравнения по структуре и адсорбционному поведению с импринтированными.

Ионы металлов внутри полимерных частиц выщелачивали перемешиванием в 1M водном растворе HNO_3 в течение 1 ч. Этот процесс повторяли 20 раз для полного удаления всех ионов металлов с последующей промывкой и деионизованной водой и сушкой.

Сорбционные эксперименты. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Исследовали ПМО в следующем порядке: каждый импринтированный полимер в сухом исходном состоянии помещался в ячейку из полипропиленовой сетки, которая далее помещалась в стакан с дистиллированной воды для сорбции. Далее измеряли pH и электропроводность в зависимости от времени; затем импринтированный полимер в сухом исходном состоянии помещался в специальную сетку, которая далее помещалась

в стакан с раствором сульфата лантана и скандия. Электропроводность и pH растворов измеряли в присутствии импринтированным полимером, с дальнейшим отбором аликвот.

Методика определения ионов лантана. Методика определения ионов лантана и скандия в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами редкоземельных металлов (РЗМ), расчет концентрации ионов лантана проводили на спектрофотометре КФК-3М при 650 нм [4-8]. Степень извлечения (сорбции) была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} * 100\%$$

где $C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация металла в растворе, г/л; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация металла в растворе, г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

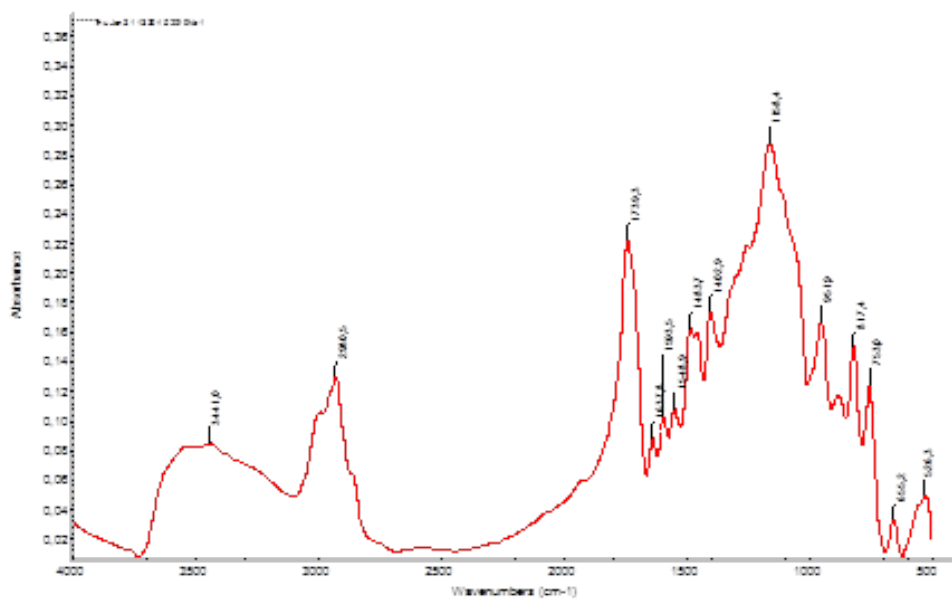
Инфракрасная спектроскопия использована для идентификации химической структуры отпечатанных микропористых частиц La (III) и Sc(III) до и после экстракции ионов лантана и скандия.

На рисунках 2, 3 показаны ИК-спектры La и Sc импринтированных полимеров до и после удаления шаблона (иона лантана и скандия).

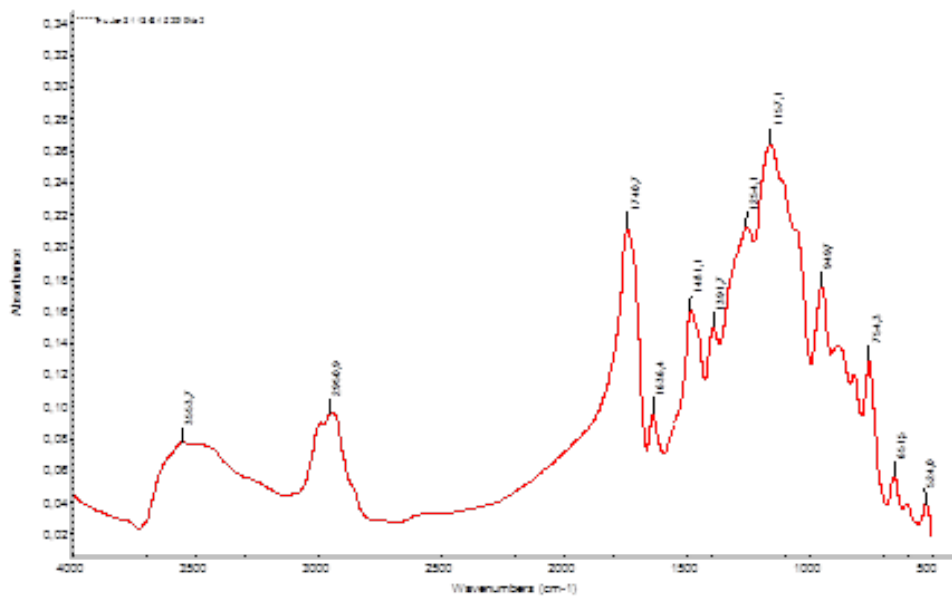
По данным ИК-спектроскопии, вода участвует в формировании кристаллической решетки. В Sc (III) импринтированных полимеров до и после удаления шаблона молекулы воды связаны неравноценно. Это четко выявляется в колебаниях воды (cm^{-1}) -1600 и 1637, 2950 и 2516. Вхождение воды в состав сульфата скандия до удаления шаблона весьма существенно проявляется в характере колебания SO_4 -групп: появляется тонкая структура полос в области 1118-1296 и 518-749 cm^{-1} . Все это свидетельствует о неравноценных положениях SO_4 -групп в структуре соединений.

ИК-спектр соединения лантана отличается очень слабым поглощением при 1548 cm^{-1} . Это свидетельствует о меньшей ассиметризации SO_4 -групп и отличающейся связи H_2O в структуре $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Характерная ИК-полоса при 1158 cm^{-1} возникает из связи La–O и четко наблюдается для La(III)-содержащего полимера. Кроме того, La(III)-импринтированные и не импринтированные полимеры демонстрируют сходные ИК-полосы. По этим ИК-спектрам обеспечен успешный синтез La(III)-, Sc(III)-импринтированных полимеров.

На рисунках 4, 5 показаны сорбция матрицы и псевдоматрицы. По результатам можно увидеть, что матрица сорбирует больше, чем псевдоматрица.

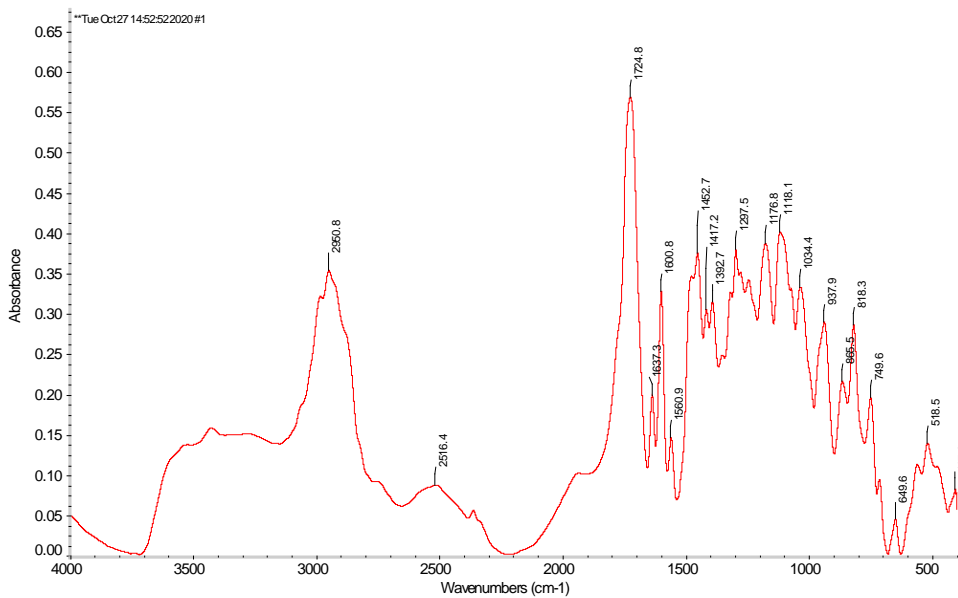


a

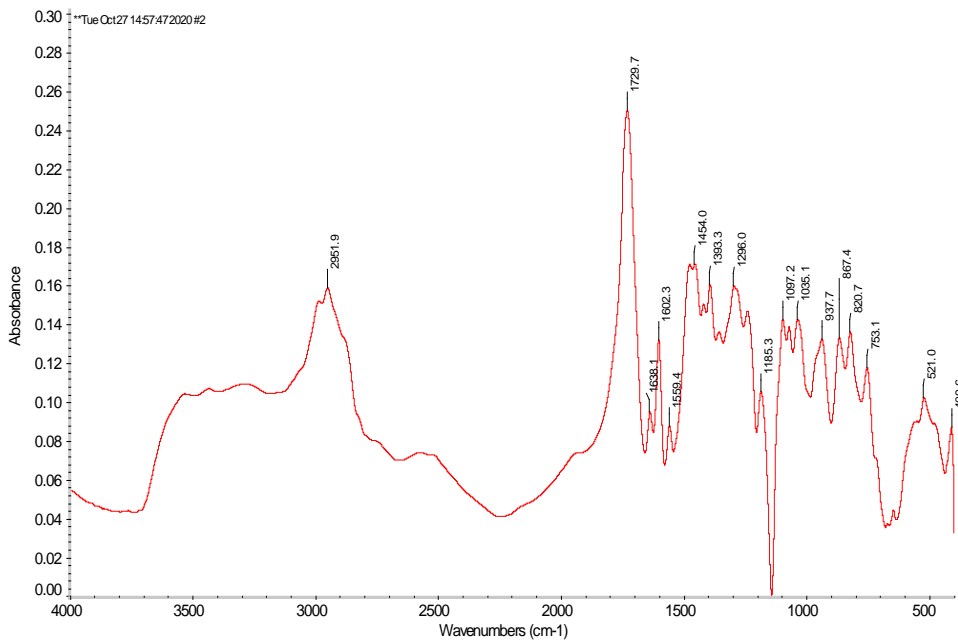


б

Рисунок 2 – Инфракрасная спектроскопия отпечатанных микропористых частиц La (III) до (а) и после (б) удаления шаблона



a



b

Рисунок 3 – Инфракрасная спектроскопия опечатанных микропористых частиц Sc (III) до (a) и после (б) удаления шаблона

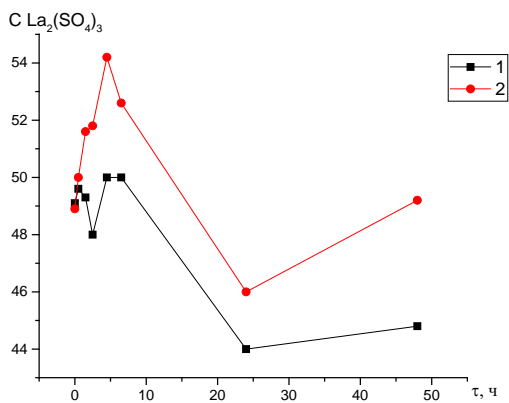


Рисунок 4 – Кривые: 1 – матрица, 2 – псевдоматрица

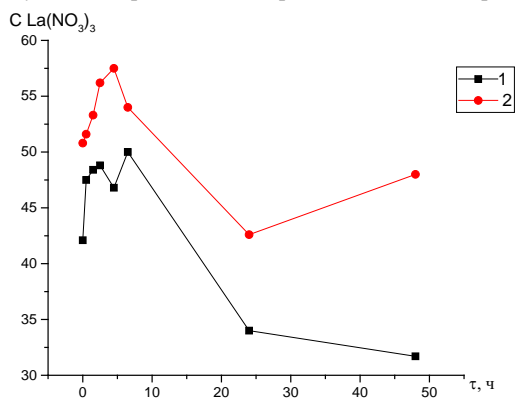


Рисунок 5 – Кривые: 1 – матрица, 2 – псевдоматрица

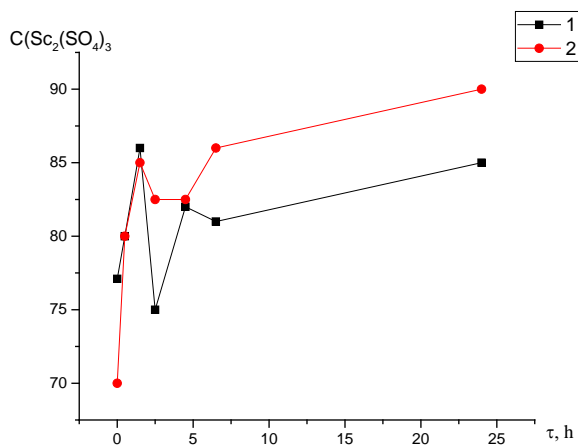


Рисунок 6 – Кривые: 1 – псевдоматрица, 2 – матрица

Рисунок 6 отражает сорбцию матрицы и псевдоматрицы. Максимальный импринтированный фактор и, следовательно, наилучшее качество молекулярных отпечатков удалось получить с $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$. Этот результат согласуется с данными ИК-спектроскопии (рисунок 3), согласно которым интенсивность линий в спектре (а значит, и эффективность дополнительной модификации) значительно выше, чем в спектрах псевдоматрицы, полученных по другим методикам.

Заключение. Молекулярно- или ионно-импринтированные полимеры могут распознавать смолянистый материал (шаблон) специфически с помощью следующих механизмов. Во-первых, специфическое взаимодействие между мономером и матрицей – в данном случае ионная связь между $\text{La}(\text{III})$, $\text{Sc}(\text{III})$ и карбоновой кислотой в мономере. Во-вторых, специально подобранная полость обеспечивается высокой сшивкой с последующим извлечением шаблона в процессе подготовки. Плотность сшивания МИИП обычно настолько велика, что лиганды связи и полость очень прочны. Таким образом, полученный полимер способен связывать целевые вещества с высокой специфичностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по проектам AP08856668 в рамках грантового финансирования научных исследований на 2020-2022 годы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jiang Y., Kim D. // Chemical Engineering Journal. – 166 (2011). – P. 435-444.
- [2] Dam H.A., Kim D. Metal ion imprinted polymer microspheres derived from copper methacrylate for selective separation of heavy metal ions // J. Appl. Polym. Sci. – 108 (2008). – P. 14-24.
- [3] Hoai N.T., Yoo D.K., Kim D. Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method // J. Hazard. Mater. – 173 (2010). – P. 462-467.
- [4] Imangazy A.M., Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Zhora A.D. «Remote interaction» effect of polymer hydrogels on samarium ions sorption // Материалы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 Сентябрь 2019. – Т. 2б, секция 2. – С. 154.
- [5] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of Polymethacrylic Acid and Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine Hydrogels Remote Interaction in an Aqueous Medium // Ж. Chem.-Chem. Eng. – 2014. – Vol. 8, No. 3. – P. 265-269.
- [6] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinkedpolyacid and polyvynilpyridines International // Конференция Литовского химического общества “Chemistry and Chemical Technology” материалы Международной конференции, Каунас, Литва, 2014. – С. 226-229.
- [7] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in intergel systems in cerium ions sorption process // Химический Журнал Казахстана. – 2018. – № 2. – С. 254-262.
- [8] Yskak L.K., Dzhumadilov T.K., Myrzahmetova N.O., Suberlyak O.V. Features of distance interaction and mutual activation of hydrogel polymethacrylic acid and anionite AV-17 // Карагандинский Государственный Университет им. Е.А. Букетова. Материалы Международного симпозиума по специальным полимерам. – 2019. – С. 106.

[9] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum from solution, which contains ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid: hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Chemistry and industrial techniques for chemical engineers / A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. – AAP press, 2020. – С. 149-174.

[10] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M. Features of sorption of rare-earth metals of cerium group by intergel systems based on polyacrylic acid, polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Вестник Караганда. Серия Химия. – 2020. – Vol. 98, No. 2. – С. 58-67.

[11] Saparbekova I.S., Suberlyak O.V., Yskak L.K., Malimbayeva Z.B., Myrzahmetova N.O., Dzhumadilov T.K. Some features of the remote interaction of KU 2-8 cation exchanger with AB-17 anion exchanger // Международная научно-техническая конференция «Современные технологии производства и переработки полимерных материалов» сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 87.

REFERENCES

[1] Jiang Y., Kim D. // Chemical Engineering Journal. 166 (2011). P. 435-444.

[2] Dam H.A., Kim D. Metal ion imprinted polymer microspheres derived from copper methacrylate for selective separation of heavy metal ions // J. Appl. Polym. Sci. 108 (2008). P. 14-24.

[3] Hoai N.T., Yoo D.K., Kim D. Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method // J. Hazard. Mater. 173 (2010). P. 462-467.

[4] Imangazy A.M., Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Zhora A.D. «Remote interaction» effect of polymer hydrogels on samarium ions sorption // Proceedings of XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry, Saint-Petersburg, Russia, 9-13 September 2019. Vol. 2b, section 2. P. 154.

[5] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of Polymethacrylic Acid and Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine Hydrogels Remote Interaction in an Aqueous Medium // J. Chem.-Chem. Eng. 2014. Vol. 8, No. 3. P. 265-269.

[6] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvinylpyridines International // Conference of Lithuanian Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology” Proceedings of the International Conference, Kaunas, Lithuania, 2014. P. 226-229.

[7] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in intergel systems in cerium ions sorption process // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. No. 2. P. 254-262.

[8] Yskak L.K., Dzhumadilov T.K., Myrzahmetova N.O., Suberlyak O.V. Features of distance interaction and mutual activation of hydrogel polymethacrylic acid and anionite AV-17 // E. A. Buketov Karagandy State University Institute of polymer materials and technology international science and technology center. Proceedings of the international symposium on specialty polymers. 2019. P. 106.

[9] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum from solution, which contains ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid: hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Chemistry and industrial techniques for chemical engineers / A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. AAP press, 2020. P. 149-174.

[10] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M. Features of sorption of rare-earth metals of cerium group by intergel systems based on polyacrylic acid, polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. 2020. Vol. 98, No 2. P. 58-67.

[11] Saparbekova I.S., Suberlyak O.V., Yskak L.K., Malimbayeva Z.B., Myrzahmetova N.O., Dzhumadilov T.K. Some features of the remote interaction of KU 2-8 cation exchanger with AB-17 anion exchanger // International Scientific And Technical Conference «Modern Technologies Of Production And Processing Of Polymeric Materials» Collection of Abstracts. 2019. P. 87.

Резюме

*Т. Қ. Жұмаділов, Л. К. Ысқақ, Б. Тотхұсқызы,
Н. О. Мырзахметова, О. В. Суберляк*

**ЛАНТАН ЖӘНЕ СКАНДИЙ ИОНДАРЫНА ҚАТЫСТЫ
МОЛЕКУЛАЛЫҚ-ТАҢБАЛАНҒАН ПОЛИМЕРЛЕР СИНТЕЗИ**

Еріткіш/мономер (S/M) қатынасының лантан және скандий иондарымен таңбаланған микропорлы полимерлі бөлшектердің құрылымы мен адсорбциялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Лантан және скандий иондарымен таңбаланған микропористалық бөлшектер екі функционалды мономерден-метакрил қышқылынан (МАК) және винилпиридиннен (4-ВП)-иондық өзара әрекеттесу арқылы лантан мен скандий темплат ионымен кешен құру арқылы алынды. Өздігінен жиналатын лантан/мономер кешені суспензиялық полимерлеу әдісімен этиленгликольдиметакрилаты (ЭГДМА) тігушісінің қатысуымен полимерленді. Лантан және скандий иондарымен басылған микропорлы бөлшектердің химиялық құрылымы, морфологиясы және адсорбциялық қабілеті инфрақызыл спектроскопия арқылы талданды. Молекулалық полимерлер лантан ионы мен скандийге қатысты жоғары селективтілікті көрсетті.

Түйін сөздер: молекулалық импринтинг, селективтілік, сорбция, La^{3+} , Sc^{3+} иондары.

Summary

T. K. Jumadilov, L. K. Yskak, B. Totkhytsky, N. O. Myrzakmetova, O. V. Suberlyak

**SYNTHESIS OF MOLECULAR IMPRINTED POLYMERS
COMPLEMENTARY TO LANTHANUM AND SCANDIUM IONS**

The effect of the solvent/monomer (S/M) ratio on the structure and adsorption properties of microporous polymer particles imprinted with lanthanum and scandium ions is studied. Microporous particles imprinted with lanthanum and scandium ions were obtained from two functional monomers-methacrylic acid (MAC) and vinylpyridine (4-VP) - by forming a complex with the template ion of lanthanum and scandium by ion interactions. The self-assembled lanthanum/monomer complex was polymerized in the presence of an ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) crosslayer by suspension polymerization. The chemical structure, morphology, and adsorption capacity of microporous particles imprinted with lanthanum and scandium ions were analyzed by infrared spectroscopy. Molecular polymers showed high selectivity with respect to lanthanum and scandium ions.

Key words: Molecular imprinting, selectivity, sorption, La^{3+} , Sc^{3+} ions.

Information about authors:

| | |
|--|--|
| <i>Jumadilov Talkybek Kozhatayevich</i> | Doctor of Chemical Sciences, professor A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, the Republic of Kazakhstan; jumadilov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-9505-3719 |
| <i>Yskak Laila Kinyazkyzy</i> | Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; leilakinyazovna@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-5581-6918 |
| <i>Totkhuskyzy Bakytgul</i> | Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; bakytgul.sakenova@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-8119-668X |
| <i>Nurbala Orazymbekovna Myrzakhmetova</i> | Candidate of Chemical Sciences, associate professor Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; nmyrzakhmetova@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-1118-6202 |
| <i>Oleg Suberlyak</i> | Doctor of Chemical Sciences, professor, National University "Lviv Polytechnic», Lviv, Ukraine; https://orcid.org/0000-0002-6046-5972 |

ӨОЖ 665.775

С. С. САТАЕВА, К. А. МИХАЙЛОВА*

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

*E-mail: sataeva_safura@mail.ru

ЖОЛ ТӨСЕУГЕ АРНАЛҒАН БИТУМДАРДЫҢ НЕГІЗГІ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация. Мұнайды қайта өңдеу саласындағы өзекті мәселенің бірі, мұнайды қайта өңдеуді тереңдетумен қатар, битум сияқты ауыр мұнай қалдықтарын қосатын мұнай өнімдерінің сапасын арттыру проблемалары болып табылады. Жол құрылысында мұнай битумының кең қолданылғанына қарамастан, битумға деген сұраныс толығымен қанағаттандырылмайды, өйткені көптеген битуминозды материалдардың сапасы құрылыс индустриясының заманауи талаптарына толық сәйкес келмейді. Осыған байланысты мақалада жол құрылысы эксплуатациясына қажет жасанды жолмен алынған битумның қолданылуы қарастырылды. Битумның кейбір маңызды физика-химиялық қасиеттері анықталды. Алынған мәліметтер техникалық шарттарға сай және синтетикалық жолмен алынған битумды жол құрылысында байланыстырғыш материал ретінде қолдануға болатыны көрсетілді.

Түйін сөздер: мұнай битумдары, битум құрамындағы күкірт және су мөлшері, тұтқырлық, тығыздық.

Кіріспе. Қазіргі кезде Қазақстан Республикасында мұнайдың қалдықтарын пайдалану маңызды мәселелердің бірі болып табылады, өйткені олардан мұнай битумы алынады. Ал битум құрылыста, өнеркәсіпте, ауыл шаруашылығында және реактивті техникада, радиоактивті сәулелерден қорғануда, тұрғын үйлер, өнеркәсіп орындары мен аэродромдар құрылысына өте қажет. Сондықтан қолдану аясына байланысты битумдар құрылыс, жол, изоляциялық және жабындық битумдар деп бөлінеді. Жол битумдары жол жабындарын, асфальтбетон төсеуде қолданылады. Битумды жол құрылысында байланыстырғыштардың ішіндегі ең арзан және универсалды материал ретінде қолданады.

Жол төсеуге арналған жабындар сұрағы Қазақстанда бұрыннан бері өзекті мәселе болып келеді. Битум негізіндегі кәдімгі асфальтбетонды жабындар қазіргі заманғы жүк тасымалы мен интенсивті қозғалыс жағдайына талап етілетін механикалық және ұзақ мерзімділік қасиетпен қамтамасыз ете алмайды. Асфальтбетонды жабындардың сапасын және ұзақ мерзімді пайдалану қасиеттерін арттыру битумдарды синтетикалық полимерлермен модифицирлеу негізгі шешім болып келеді.

Жол құрылысында қолданылатын битумдар тас материалдарын байланыстырушы қызметін атқарады. Сонымен қатар, олар ең кең қолданылатын битум болып есептеледі және жол битумдары климат жағдайларына төзімді етіп тандап алынады [1]. Жол жабындарының жарамдылық мерзімі қолданылған битум маркасына және қасиеттеріне байланысты.

«Битум» термині көміртегімен сутегі байланысының сұйық, жартылай сұйық немесе қатты қосындысының мағынасын береді. Оның құрамында оттегі, күкірт, азот қосылыстары және металдар сондай-ақ аз мөлшерде күкіртті көмірсутектер, хлороформдар және басқа органикалық еріткіштерде жақсы еритін асфальтті-шайырлы қосылыстар да бар. Жол құрылысында битум кең көлемде қолданылады. Қолдану аймағы 1-ші кестеде келтірілген.

1-кесте – Битумдардың жол құрылысында қолдану аймағы

| Жол климаттық аумағы | Жылдың салқын уақытындағы орташа айлық температурасы, °С | Битум маркасы |
|----------------------|--|--|
| I | 20 жоғары емес | БНД 90/130, БНД 130/200, БНД 200/300 |
| II және III | 10-нан – 20-ға дейін | БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200, БНД 200/300 |
| II, III, IV | 5-тен 10-ға дейін | БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200, БН 90/130, БН 130/200, БН 200/300 |
| IV және V | +5 төмен емес | БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БН 60/90, БН 90/130 |

Битумның қасиеттері және маркасы компоненттік құрамына, яғни оптималды асфальтен, шайыр және ароматты көмірсутектің қажетті көлемдерінде болатын арақатынасқа байланысты. Мұнайдың жоғары молекулалық қалдықтарының, гудронның және крекинг қалдықтарының ауадағы оттегімен тотығуы нәтижесінде тұтқырлығы жоғары, қатты заттар, яғни мұнай битумдары алынады [2].

Көп жылдар бойы табиғи материалдар жол құрылысын толықтай қанағаттандырып және қамтамасыз етіп келеді, дегенмен қазіргі кездегі транспорттың жиілеуі битумды экономикалық, жарамдылық мерзімі жағынан және т.б. кемшіліктерін көрсетіп отыр. Сонымен қатар транспорт қозғалысының жиілігіне байланысты жол жабындарының тозуын тездетеді: жолды күрделі жөндеу периоды 6-12 жыл болса, ал аралық жөндеу жұмыстары 3-5 жыл [3].

Осы мәселеге байланысты битумдардың практикадағы кемшіліктерін атап өтсек: жоғары температуралық сезгіштік; механикалық және серпімділік сипаттамалық көрсеткіштері төмен, қартаюға бейім болатыны. Сондықтан, жол төсеу битумдарын қолдану барысында көптеген қолайсыз жағдайларға және қатаң талаптардың қойлуына алып келеді.

Қолданылатын битумдар міндетті түрде: жоғары температураға берік, яғни термиялық тұрақты; эластикалық; қысымға, соққыға, жарылысқа төзімді

болу; құрғақ және ылғалды минералды материалдар беттерімен жабысуы; бастапқы беріктігі мен тұтқырлығын сақтау керек [4].

Шығу тегіне байланысты битум екі категорияға бөлінеді: табиғи битумдар және мұнай битумдары, яғни жасанды.

Табиғи битумдар таза күйінде сирек болады, керісінше минералдар, шайырлар және әр түрлі химиялық заттар құрамында жиі кездеседі. Ал жасанды битумдар мұнай өндірісінің қалдық өнімінен алынады. Жасанды битумдар құрамы бойынша табиғи битумдарға ұқсас [5].

ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

Зерттеу объектісі ретінде Ақтау битум зауытының жасанды жолмен синтезделген битумдары алынды. Зертханалық жағдайда сынамалардың физика-химиялық қасиеттері қарастырылды. Аталған сынамалардың құрамындағы күкірт пен су мөлшері, тығыздығы және тұтқырлығы анықталды. Көмірсутектер мен функционалды қоспалардан басқа битумның құрамында оның сапасын төмендететін немесе оны пайдалануға мүлдем жарамсыз ететін су мен минералды ластағыштар болуы мүмкін.

Су битумның сорылғыштығын, сүзілгіштігін, тозуға қарсы, диэлектрлік және антикоррозиялық қасиеттерін нашарлатады, олардың биотұрақтылығын төмендетеді, бөлшектердің электрохимиялық коррозия процестерін күшейтеді.

Битум тығыздығы температураға, түріне тәуелді және негізгі көрсеткіштерінің бірі. Битумның тұтқырлығы пенетрация мен жұмсарту температурасы сияқты эмперикалық көрсеткіштермен салыстырғанда, консистенциясының әр түрлі температураларда жеткілікті сипаттайды. Бұл көрсеткішті тез әрі өндіріс немесе қолдану температурасында өлшеуге болады. Зертханалық жағдайда анықталған нәтижелер келесі кестелерде (2-5) бейнеленген.

Сонымен қатар алынған битум сынамаларының құрамындағы жалпы күкірт мөлшері анықталды.

Мұнай өнімдеріндегі жалпы күкірт мөлшерін рентген-флуоресцентті спектроскопия әдісімен зерттелді. Сынама рентген сәулелері әсер ететіндей орналастырылады. Сәулелер зерттелетін сынамадағы атомдарды ретсіз қозғалуына алып келеді. Бұл қозғалыс өлшенеді және алдын ала дайындалған калибрленген импульстар санымен қосып, жалпы күкірт мөлшерін есептеп береді.

Мұнай өнімінің құрамындағы су мөлшері МЕМСТ 2477-65 Дина және Старк әдісі бойынша анықталды. Бұл анықтаудың кең тараған және дәл әдісі. Ол мұнай немесе мұнай өнімінің еріткіштермен азеотропты айдалуына негізделген. Қолданылған битумның құрамындағы су мөлшері арнайы қондырғыда жүргізіледі. Бұл әдіске резенке өнеркәсібінде еріткіш ретінде БР-1 маркалы, 80-120°C қайнайтын және ароматты көмірсутектері 3 % көп болмайтын бензин-еріткіш қолданылады.

2-кесте – Битум сынамаларының құрамындағы күкірт мөлшері

| I сынама | Орташа мәні | II сынама | Орташа мәні |
|----------|-------------|-----------|-------------|
| % | | | |
| 0,021 | 0,02 | 0,015 | 0,01 |
| 0,022 | | 0,015 | |
| 0,021 | | 0,016 | |
| 0,020 | | 0,015 | |
| 0,022 | | 0,014 | |

Мұнай сынамасын ыдыста 5 минут бойы шайқап араластырады. Мұнай өнімінің араласқан сынамасынан таза, құрғақ, алдын ала өлшенген дөңгелек түпті шыны колбаға 100 мл еріткіш құйып араластырады. Тұтқырлығы төмен мұнай өнімдерін колбаға көлемі бойынша алуға болады. Осы сәтте өлшеуіш цилиндрмен 100 мл мұнай өнімін алып колбаға құяды. Тең көлемде қайнауы үшін колбаға пемза немесе фарфордың сынығын салады. Колбаны шлиф арқылы қабылдағыш қақпанның түтігіне жалғайды, ал қабылдағыш қақпанның жоғары бөлігіне шлиф арқылы тоңазытқышты жалғайды. Қабылдағыш қақпанмен тоңазытқыш таза, әрі құрғақ болуы керек. Битумның құрамындағы судың массалық үлесін X , % формуламен есептейді:

$$X = 100V/G,$$

мұндағы V – қабылдағыш қақпанда жиналған судың көлемі, мл; G – сынауға алынған мұнай немесе мұнай өнімінің өлшендісі, г.

3-кесте – Битум құрамындағы судың массалық үлесі, %

| I сынама | Орташа мәні | II сынама | Орташа мәні |
|----------|-------------|-----------|-------------|
| % | | | |
| 0,66 | 0,7 | 0,52 | 0,52 |
| 0,70 | | 0,56 | |
| 0,76 | | 0,48 | |

Тығыздық – мұнай және мұнай өнімдерінің сапасының маңызды және кеңінен қолданылатын көрсеткіштерінің бірі. Ол мұнайдың фракциялық және химиялық құрамын сипаттайтын көрсеткіш.

Битумдардың тығыздығын МЕМСТ 3900-85 әдісімен, DMA 4500 құрылғысында анықталды. Қазіргі кезде жоғарыәфектілі DMA-4500 плотномері арқылы дәл мәндіалуға болады. Бұл прибор U-тәрізді трубканың магнит арқылы осцилляторға жалғанған, ал ол өлшеу тетігіне жалғасатын құрылғыдан тұрады.

4-кесте – Ақтау битум зауыты сынамаларының тығыздығын анықтау нәтижесі

| Сынама № | Тығыздық (ρ , г/см ³) | | |
|-----------|---|-------------|-----------------|
| | мәні | орташа мәні | техн. көрсеткіш |
| I сынама | 1,0005 | 1,0005 | 0,9-1,8 |
| | 1,0006 | | |
| | 1,0007 | | |
| | 1,0004 | | |
| II сынама | 1,3452 | 1,3453 | |
| | 1,3452 | | |
| | 1,3454 | | |
| | 1,3452 | | |

Кестеде көрсетілгендей, I сынаманың орташа тығыздығы 1,0005 г/см³-ге, сәйкесінше II сынаманың орташа тығыздығы 1,3453 г/см³-ге тең. Сынамалардың мәндерінің 0,3-ке айырмашылығы, олардың агрегаттық күйіне байланысты, себебі зерттелген I сынама – сұйық, ал II сынама өте тұтқыр. Демек, битумның қасиеттері бастапқы мұнай және таңдап алынған бастапқы шикізат түрі әр түрлі екені байқалды. Бұл анықталған мәндер битумның техникалық сипаттамаларына сәйкес келеді.

Тұтқырлықтың үш түрі бар: динамикалық, кинематикалық және шартты. SVM-3000 вискозиметрі зертханалық жағдайда динамикалық және кинематикалық тұтқырлығын өлшеуге арналған құрылғы. Қолдану аясы химия, мұнай-газ өңдеу, фармацевтикалық, тамақ және т.б. зертханаларында сынамалардың сандық және сапалық мәндерін анықтауға және ғылыми жұмыстар жүргізу үшін қолданылады. Сонымен қатар сынамалардың тұтқырлығы анықталды. Өлшеу SVM-3000 вискозиметрінде динамикалық және кинематикалық тұтқырлығын өлшеуге арналған құрылғыда, МЕМСТ 33-82 әдісімен анықталды. Зерттеу нәтижелері 5-ші кестеде көрсетілген.

5-кесте – Ақтау битум зауытының сынамаларының тұтқырлығын анықтау нәтижесі

| Сынама № | Тұтқырлық, η , м ² ·с | | |
|-----------|---------------------------------------|-------------|-----------------|
| | мәні | орташа мәні | техн. көрсеткіш |
| I сынама | 280 | 279 | 250-2000 |
| | 280 | | |
| | 277 | | |
| | 279 | | |
| II сынама | 1071 | 1072 | |
| | 1071 | | |
| | 1072 | | |
| | 1072 | | |
| | 1073 | | |

I сынаманың тұтқырлығының орташа мәні 279 м²·с, ал II сынаманың тұтқырлығы 1072 м²·с тең. Битумның тұтқырлығының мәндерінің 3,8 есеге айырмашылығы битумның агрегаттық күймен түсіндіріледі.

Қорытынды. Эксперименталдық бөлімде зерттелген битумдардың физика-химиялық қасиеттері: күкірт мөлшері, су мөлшері, тығыздығы, тұтқырлығы анықталып, техникалық шамалармен салыстырылды. Техникалық көрсеткіштер алдағы зерттеу жұмыстың нәтижелерін салыстырмалы түрде қарау үшін қажет.

Жүргізілген зерттеу нәтижелеріне сүйене отырып, сыналған битумдардың реологиялық қасиеттерін жақсарту үшін алдағы уақытта модифицирлеу жоспарланып отыр.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Мозговой В.В. Прогрессивные технологии капитального ремонта дорожных одежд. Дорожная техника. Каталог-справочник. – 2007. – С. 126-139.
- [2] Евсиков Н.И., Измайлова Л.С., Новицкая Т.А., Киселева Л.Б., Радьков Н.В. Комплексная добавка к органическим вяжущим для дорожного асфальтобетона. Пат. 950076 Респ. Беларусь, МКИ С08L95/00. заявл. 16.02.1995.
- [3] Гезенцевей Л.Б., Гезенцева Л.С. Дорожный асфальтобетон. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Транспорт, 1985. – 350 с.
- [4] Кульпо М.М., Ткачев С.М. Термоокислительная стабильность битума в присутствии присадок к маслам // Изв. НАН Беларуси. – 2005. – № 5. – С. 63-65.
- [5] Кульпо М.М., Ткачев С.М., Ермак А.А. Термоокислительная стабильность битумов // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. – 2003. – № 2. – С. 64-67.

REFERENCES

- [1] Mozgovej V.V. Progressivnye tekhnologii kapital'nogo remonta dorozhnyh odezhd. Dorozhnaya tekhnika. Katalog-spravochnik. 2007. P. 126-139.
- [2] Evsikov N.I., Izmajlova L.S., Novickaya T.A., Kiseleva L.B., Rad'kov N.V. Kompleksnaya dobavka k organicheskim vyazhushchim dlya dorozhnogo asfal'tobetona. Pat. 950076 Resp. Belarus', MKI S08L95/00. zayavl. 16.02.1995.
- [3] Gezencvej L.B., Gezencveya L.S. Dorozhnyj asfal'tobeton. 2-e izd., pererab. i dop. M.: Transport, 1985. 350 p.
- [4] Kul'po M.M., Tkachev S.M. Termookislitel'naya stabil'nost' bituma v prisutstvii prisadok k maslam // Izv. NAN Belarusi. 2005. No. 5. P. 63-65.
- [5] Kul'po M.M., Tkachèv S.M., Ermak A.A. Termookislitel'naya stabil'nost' bitumov // Vestn. Poloc. gos. un-ta. Ser. V. Prikladnye nauki. 2003. No. 2. P. 64-67.

Резюме

С. С. Сатаева, К. А. Михайлова

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ ДЛЯ ДОРОЖНОГО ПОКРЫТИЯ

Наиболее актуальными в нефтеперерабатывающей промышленности, наряду с углублением переработки нефти, остаются проблемы повышения качества нефтепродуктов, к которым относятся тяжелые нефтяные остатки, как например битум. Несмотря на широкое применение нефтяного битума в дорожном строительстве,

спрос на битумы полностью не удовлетворяется, так как качество многих битумных материалов не полностью соответствует современным требованиям строительной отрасли. В статье рассмотрена пригодность битума, полученного искусственным путем, для эксплуатации в дорожном строительстве. Описаны некоторые основные физико-химические свойства битума. Полученные данные соответствуют техническим условиям и позволяют сделать вывод о том, что битум, полученный синтетическим способом, можно использовать в качестве связывающего материала для покрытия дорог.

Ключевые слова: нефтяные битумы, массовая доля серы и воды, вязкость, плотность.

Summary

S. S. Satayeva, K. A. Mihailova

BASIC PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF BITUMENS FOR ROADS

The most urgent in the oil refining industry, along with the deepening of oil refining, are the problems of improving the quality of oil products, which include heavy oil residues, such as bitumen. Despite the widespread use of petroleum bitumen in road construction, the demand for bitumen is not fully satisfied, because the quality of many bituminous materials does not fully meet the modern requirements of the construction industry. Conformance of bitumen obtained by synthetic method for using it in road construction was reviewed in this article. Some main physical and chemical properties of bitumen were described. Received results meet with specification and we can make the conclusion that synthesized bitumen can be used for road surface.

Key words: petroleum bitumen, mass fraction of sulfur and water, viscosity, density.

Information about authors:

| | |
|---|---|
| <i>Satayeva Safura Sanievna</i> | Doctor Ph.D., Assoc Professor. «West-Kazakhstan agrarian-technical university named after Zhangir Khan», high school «Oil, gas and chemical engineering», Uralsk, The Republic of Kazakhstan; sataeva_safura@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-2397-9069 |
| <i>Mihailova Karina Andreevna</i> | Undergraduate. «West-Kazakhstan agrarian-technical university named after Zhangir Khan», high school «Oil, gas and chemical engineering», Uralsk, The Republic of Kazakhstan; karinotchka1998@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-7332-2639 |

UDC 541.128

N. ZHANGABAY ^{1,*}, A. UTELBAYEVA ¹, M. YERMAKHANOV ¹,
A. KIRGIZBAYEVA ², B. KHASSANKHODJAYEVA ³

¹ M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Republic of Kazakhstan;

² S. Asfendiyarov Kazakh national medical University, Almaty, Republic of Kazakhstan;

³ Silkway International university, Shymkent, Republic of Kazakhstan.

*E-mail: nurlan.zhanabay777@mail.ru

HYDROGENATION OF BENZENE IN BATCH REACTOR

Abstract. In this article is considered hydrogenation of benzene in liquid phase at presence rhodium support catalyst where as carrier is used pillar structural montmorillonite obtaining from bentonite clay. The degree of using an internal surface of porous system is depended of the size particles. Increase the concentration of chromium above 20 mmole per gram of clay does not lead to the further growth of distance. It is probably connected by that in a solution there are not hydrolyzed forms of chromium chloride which do not influence formation pillar structures. Modifying montmorillonite minerals containing in bentonite clay gives to them heat resistance. The specific surface of samples (containing 15-30 mmole Cr³⁺) were defined after heat treatment at 180°C are 240-260 m²/g and increasing the temperature up to 500-560°C decreases this value insignificant to 220-240 m²/g, accordingly. Not modified bentonite clay lost their porosity at 140°C, and a specific surface made 20 m²/g.

Besides reaction of hydro-dehydrogenation of cyclic hydrocarbons a huge interest are represented in hydrogen technology. Everyone mole of benzene and its derivatives attaching of three and more quantities of hydrogen, and are unique objects at storages and transportation of hydrogen. Thereby, necessity to develop of catalysts of hydro-dehydrogenation also follows under rather soft conditions. developed rhodium support catalyst for hydrogenation of benzene and defined the factor of efficiency using the internal surface of porosity systems. Presence of water in hydrogenated system leads to phasic course of restoration of benzene on a surface of the catalyst with formation cyclohexane and cyclohexene. The received experimental results expand a circle of data in the field of hydro-dearomatization motor fuels, especially transformations of aromatic hydrocarbons cycloalkanes.

Keywords: hydrogenation, benzene, liquid phase, rhodium, catalyst, cycloalkane.

Introduction. Decrease in the maintenance of aromatic hydrocarbons, especially benzene in motor fuel is an actual and urgent problem. Toxic action of benzene and a product of its incomplete oxidation benzopyrene - cancerogenic substance accumulated in an environment, renders negative influence on safety of ability to live of people and fauna [1]. Necessity to improve technology of oil refining and its separate stages for reduction of the maintenance of benzene and its

derivatives. One of such processes is catalytic hydrodearomatization-transformations of aromatic hydrocarbons to cyclohexane and its derivatives. However, the maintenance in oil distillates heterocyclic compounds which deactivate catalysts, demand their perfection and more detailed studying of the mechanism catalytic transformation of hydrocarbons [2-8].

Besides reaction of hydro-dehydrogenation of cyclic hydrocarbons a huge interest are represented in hydrogen technology. Everyone mole of benzene and its derivatives attaching of three and more quantities of hydrogen, and are unique objects at storages and transportation of hydrogen. Thereby, necessity to develop of catalysts of hydro-dehydrogenation also follows under rather soft conditions.

The aim of the present work was studying the hydrodearomatization of benzene—the component of motor fuels at presence rhodium support catalysts where as carrier is used pillar structural montmorillonite obtaining from bentonite clay. Pillared clays have significant potential for application in industry and in petrochemistry but relatively few studies of these types of materials have been carried out [9].

EXPERIMENTAL PART

Catalysts and their preparations. For preparation rhodium support catalyst (0,5-1,0 mass. % Rh) was used chloride of rhodium- $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, as a carrier was used modified bentonite clay. For modifying natural clay to pillar structural form were used polyhydroxocomplexes of chromium [5].

To aqueous solution of chloride chromium gradually flowed the solution of sodium hydroxide at gradual hashing up to pH~3-4. Concentration of chloride chromium was paid off proceeding from calculation 5-30 mmole Cr^{3+} per gram clay. Suspension bentonite (~1,0 mass. %) received by intensive hashing it in water during 4 h, pH-water extract of clay makes -8-9. Acidity of environment supervised by means of digital pH meter OP-208/1. In order to prevent coagulation of a solution polyhydroxocomplexes of chromium, it was slowly added to suspension of clay. «Reserve of basicity» $\text{Cr}^{3+}/\text{OH}^-$ —allowing to prevent coagulation chloride of rhodium made 1/3. After endurance processed suspensions of clay during 24 h, a deposit was washed by water and condensed. The sample, after separate from a liquid phase, dried at first at the room temperature, and then at 110°C (2h) with the subsequent rise the temperature up to 180°C (4h). After cooling the firm mass was pounded to a powder, it was sifted in fractions with the certain sizes of particles. Fractions of particles modifying clay in the further was impregnated with aqueous solution of rhodium- $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5-1,0 mass% Rh). The received dense mass was dried on a water bath, then subjected heat treatment during 6 h at 180°C.

Definition of catalytic activity. Before experience sample of the catalyst 0,1g was reduced by hydrogen at 250 °C during 4 h. After reduction the catalyst was cooled in the environment of hydrogen up to a room temperature and under a layer of cyclohexane was transferred to a steel autoclave with working capacity 100 cm³ the supplied by mixer and a sampler. For the hydrodearomatization is taken 50 cm³

mixture of benzene and cyclohexane/V (benzene:V(cyclohexane) = 1:1/ Dilution by cyclohexane was made for dispersion of heat allocated athydrogenation of benzene and aspiration process to spend in conditions of ideal mixture. Initial rate of hydrogenation was defined by differential graphic method from the change concentration of benzene independence of time. Pressure of hydrogen was measured by a manometer and varied in an interval 0.5-6.0 МПа, and temperature of reactions changed from 120 up to 200 °C.

X-raying analyse of samples was obtained on diffractometer using CuK - radiation. A specific surface of catalysts it was defined by adsorption method.

The analysis of reaction products were spent by Chrom-4. Length of a column is 3 m, diameter - 3 mm filled by firm carrier « Chromaton-N» processed with liquid phase « Polyethylenglycol adipate» (15 % mass. of the carrier).

Temperature of a column 100°C, temperature of the evaporator 150 °C. Gas carrier-argon, velocity of the gas ocarrier - 50 cm³/minute. 0,50-0,54 cm³/g, interlaminar distances d₀₀₁ from 0,90 up to 2,04 nanometers.

RESULTS AND DISCUSSION

Using adsorbents of pillar structural form in catalyse and sorbtion processes was an incitement for development of methods of their synthesis and their reception from natural clay. Table 1 shows some physical characteristics of rhodium support-catalyst were as carrier is served pillar structural montmorillonite containing in bentonite clay received from the South-Kazakhstan area of Republic Kazakhstan. Modifying bentonite clay by polyhydroxocomplexes Cr(III) leads to growth of a specific surface from 64 up to 260 m²/g, total volume of porous from 0,18 cm³/g up to 54 cm³/g, interlaminar distances from 0.90 up to 2.04 nm.

Table 1 – Some parameters of pillar structural montmorillonite modified by chromium

| The maintenance of ions chromium, mmole/g. clay | S, m ² /g | d ₀₀₁ nano meter | Total volume of porous, cm ³ /g | Loss of thermostability | |
|---|----------------------|-----------------------------|--|-------------------------|-------------------------------------|
| | | | | T, °C | S _{SP} , m ² /g |
| – | 64 | 0,90 | 0,18 | 140 | 20 |
| 5 | 130 | 1,30 | 0,40 | 360 | 80 |
| 10 | 160 | 1,60 | 0,46 | 440 | 110 |
| 15 | 240 | 2,02 | 0,50 | 500 | 220 |
| 20 | 260 | 2,04 | 0,54 | 560 | 240 |
| 30 | 240 | 1,90 | 0,51 | 500 | 230 |

The maximal distance 2,00-2,04 nanometers corresponds to concentration of chromium about 15-20 mmole per gram of clay where between the layers settle down polyhydroxocomplexions of chromium [6].

Increase the concentration of chromium above 20 mmole per gram of clay does not lead to the further growth of distance. It is probably connected by that in a

solution there are not hydrolized forms of chromium chloride which do not influence formation pillar structures. The similar phenomenon with polyhydroxocomplex ions of iron (III) also was revealed in [7]. Modifying montmorillonite minerals containing in bentonite clay gives to them heat resistance. The specific surface of samples (containing 15-30 mmole Cr^{3+}) were defined after heat treatment at 180°C are $240\text{-}260 \text{ m}^2/\text{g}$ and increasing the temperature up to $500\text{-}560^\circ\text{C}$ decreases this value insignificant to $220\text{-}240 \text{ m}^2/\text{g}$, accordingly. Not modified bentonite clay lost their porosity at 140°C , and a specific surface made $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Received modified montmorillonite was used for preparation rhodium support catalysts (0,5-1,0 mass. % Rh) which was used for hydrogenation of benzene.

The specific surface of support catalysts are enough and firstly were defined influence of an internal surface of catalysts to the hydrogenation rate of benzene. In order to was defined a criterion Tyle -Zeldovich which directly proportional to the resulted radius of the catalyst

$$\phi = R_0 \sqrt{\frac{k}{D}},$$

where R_0 – the resulted radius of particles of the catalyst (for spherical particle $R_0=R/3$); k – a constant of rate of reaction; D – effective factor of diffusion of reacting molecules on a surface inside of porous

For gases the factor of diffusion has the order of $0,1 \text{ cm}^2/\text{sec}$, and for liquid molecular diffusion $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. [8]. On their data, the factor of diffusion for gas dissolved in a liquid has the same order, as for the liquid of $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$. At 120°C saturated vapor pressure of benzene, is equal 2 bar. Fugacity of benzene vapor in this condition is equal $f \sim 0,80$ bar. Activity coefficient of liquid benzene at 120°C and 40 bar is equal 0.95. At the general of pressure of system 40 bar fugacity of benzene is equal to 38 bar. Constant of phase balance: $k=47.5$ which allows to judge that benzene is basically in a liquid phase Constant reaction rate of hydrogenation of benzene was defined at presence of a powder of the catalyst with the average size of particles about 0,1 mm which has value $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$. The factor of efficiency - a degree of use of an internal surface is defined from the relation $\frac{\text{th}\phi}{\phi}$, and the value of $\text{th}\phi$ calculated by equality:

$$\text{th}\phi = \frac{[\exp(\phi) - \exp(-\phi)]}{[\exp(\phi) + \exp(-\phi)]}.$$

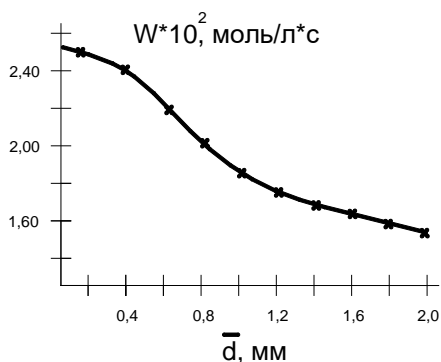
The calculated values of parameters for hydrogenation of benzene at presence of porous catalysts are shown in table 2.

Data of table 2 shows, that using the catalysts with average diameter of articles about 1 mm the factor of efficiency is 0.86 and at 2 mm - 0,63. On the basis of these data, it is possible to conclude that the internal surface of system is used effectively, at the size of particles of catalysts less than 0.8 mm.

For the subsequent experiences at the hydrogenation of benzene were used catalysts with the average size of particles less than 0,4 mm. As experiences were spent at intensive hashing (2000 rev/min) the influence of external diffusion can be neglected.

Table 2 – Change the factor of efficiency from the size of particles on the 0,5 % Rh/carrier
 Condition: m (kt) = 0,1 g, t = 120°C, P (H₂) = 40 bar., C(benzene) = 2.8 mol/L

| The average size of diameter of particles of the catalyst, mm | φ | th φ | η |
|---|-----------|--------------|--------|
| 0,2 | 0,13 | 0,14 | 0,99 |
| 0,4 | 0,31 | 0,30 | 0,98 |
| 0,6 | 0,47 | 0,44 | 0,94 |
| 0,8 | 0,62 | 0,55 | 0,90 |
| 1,0 | 0,75 | 0,64 | 0,86 |
| 2,0 | 1,56 | 0,97 | 0,63 |



Condition: t = 120 °C; P(H₂) = 40 bar. C(benzene) = 2.8 mol/L

Figure 1 – Change of rate hydrodearomatization as a function of the size catalyst particles

At the hydrogenation of benzene, in the studied conditions, the unique product of reduction was cyclohexane.

The change acidity of support catalysts often leads to change its selectivity.

Well-known, preadsorbed water promotes formation variety acid and basicity centers of surface [3].

Next experimentation carry on to figure out the influence of water to hydrogenation of benzene at presencesupport catalysts where as carrier is used pillar structural montmorillonite modifyingby polyhydroxocomplex chromium. Results of hydrogenation of an aromatic ring are presented in table 3.

From table 3 follows, presence of water in system at hydrogenation of benzene on 20 minute of process leads to formation of 6 % mass cyclohexeneand 28 % mass.of cyclohexane . The further increase in volume of water leads to reduction of an output of products of hydrogenation.

In our opinion, the aromatic ring, after connection of four atoms of hydrogen is hydrogenated up to cyclohexane not leaving a surface of the catalyst. Alongside with it, it is possible to believe, formed cyclohexeneis superseded by molecules of water [10-12].

Table 3 – Hydrogenation of benzene at presence of water on 0,5 % the Rh/carrier.
Condition: m (kt) = 0,1 r, t = 120°C, P (H₂) = 40 atm.

| Initial mix, ml | | | Output of products of hydrogenation (% mass.) on time, minute | | | | | |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | C ₆ H ₁₀ | C ₆ H ₁₂ | C ₆ H ₁₀ | C ₆ H ₁₂ | C ₆ H ₁₀ | C ₆ H ₁₂ |
| C ₆ H ₆ | C ₆ H ₁₄ | H ₂ O | 10 | | 20 | | 30 | |
| 25 | 25 | – | – | 30 | – | 58 | – | 74 |
| 25 | 20 | 5 | 2,5 | 20 | 4,0 | 36 | 3,0 | 48 |
| 25 | 15 | 10 | 3,0 | 18 | 6,0 | 28 | 5,0 | 41 |
| 25 | 10 | 15 | 2,0 | 14 | 3,0 | 24 | 3,0 | 30 |
| 25 | 5 | 20 | 1,0 | 10,0 | 2,0 | 14 | 2,0 | 18 |

The given circumstance testifies in favour of consecutive connection of hydrogen to aromatic ring.

However, in reactionary system the formation of cyclohexadiene which should be superseded also by molecules of water from the surface of catalyst is not observed. Probably, velocity of hydrogenation of cyclohexadiene prevails its desorption. Alongside with it it is possible to believe, that formation intermediate cycloolefines promotes character of adsorption of benzene which can be carried out in the form of plane and costal orientation. Combinations of the support rhodium catalyst at presence of molecules of water creates favorable conditions to destruction - electronic system of an aromatic ring, focusing costal adsorption of benzene. Probably, in structure of the activated complex benzene participates with 4p-electrons of rings which subsequently attaches four atoms of hydrogen. The given assumption does not contradict 18-electronic rule [13].

Conclusion. Thus, it is developed rhodium supportcatalyst forhydrogenation of benzene and defined the factor of efficiency using the internal surface of porosity systems. Presence of water in hydrogenated system leads to phasic course of restoration of benzene on a surface of the catalyst with formation cyclohexane and cyclohexene. The received experimental results expand a circle of data in the field of hydrodearomatization motor fuels, especially transformations of aromatic hydrocarbons cycloalkans.

REFERENCES

- [1] Magaril R.E., Magaril R.Z. Motor Fuels. M.: KDU, 2008. 159 p.
- [2] Elfghi F.M. Amin NAS. Influence of tin content on the texture properties and catalytic performance of bi-metallic Pt–Re and tri-metallic Pt–Re–Sn catalyst for n-octane reforming // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2015. No. 114 (1). P. 229-249.
- [3] Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. M.: IKS Academbook, 2004. 679 p.
- [4] Nefedov B.K. // Catalysis in industry. 2001. No. 1. P. 48.
- [5] Nagy G., Varga Z., Kallo D., Hancsok J.. Investigation of hydrogenation of aromatic hydrocarbons on Pt/Pd/USY catalyst // Hungarian journal of Industrial chemistry. 2009. Vol. 37(2). P. 69-75.

- [6] Rozengart M.I., V'yunova G.M., Isagulyants G.V. Layered Silicates as Catalysts // Russ. Chem. Rev. 1988. Vol. 57, No. 2. P. 115-128. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1988v057n02ABEH003339>
- [7] Komarov V.S., Panasjugin A.S., Trofimenko N.E. // Colloid Journal. 1975. Vol. 37, N 1. P. 51-56 (in Russ.).
- [8] Magaril R.Z. Theoretical of a basis of chemical processes oil refining. M.: Chemistry, 1976. 312 p.
- [9] Utelbayeva A.B., Utelbayev B. T., Ermachanov M. Hydrogenation of benzene in the presence of ruthenium deposited on modified montmorillonite // J. Phys. chemical. 2013. Vol. 87, No. 9. P. 1486-1489.
- [10] Zhanabaev B.Z., Zanozina P.P., Utelbayev B.T. Selective Hydrogenation of Benzene over Ruthenium catalyst // Kinetics and Catalysis. 1991. Vol. 32. P. 214-218.
- [11] Don G.A., Scholten G.G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. Vol. 72. P. 145.
- [12] Rozovskii A.Ya., Vytнова L.A., Tret'yakov V.F., Lin G.I., Yanyukova A.M. // Kinetics and Catalysis. 1982. Vol. 23, No. 6. P. 1401.
- [13] Tolman C.A. The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis // Chem. Soc. Rev. 1972. Vol. 1. P. 337-353. <https://doi.org/10.1039/CS9720100337>
- [14] The General organic chemistry. M.: Chemistry, 1984. Vol. 7. 472 p.

Резюме

*Н. Жанабай, А. Утелбаева, М. Ермаханов,
А. Киргизбаева, Б. Хассанкходжаева*

ПЕРИОДТЫ РЕАКТОРДА БЕНЗОЛДЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯЛАУ

Келтірілген статъяда тасымалдағышқа отырғызылған родий катализаторы қатысында сұйық фазада бензолды гидрогенизациялау қақарастырылған. Тасымалдағыш ретінде бентонит сазын құрайтын монтмориллонит минералы пайдалынады, Бентонит сазына кеуекті құрылым беру үшін полигидроксокомплекс түзетін хром ионары пайдаланылған. Кеуекті құрылым алу барысында әрбір грамм топырақ сазына 20 ммоль хром ионының мөлшері жеткілікті. Концентрацияны арттыру барысында хромның гидролизге ұшырайтындығы ескерілген. Монтмориллонитке берілген кеуекті құрылым тасымалдағыш бойына термиялық тұрақтылық және оның меншікті аудан бетінің артуына себепші болады. Құрамында 15-30 ммоль Cr^{3+} мөлшері бар кеуекті құрылымды бентонитті 180 °С температурасында қыздыруға ұшыратып өңдегеннен соң оның меншікті аудан беті 240-260 м²/г, шамасын, ал температураны 500-560 °С дейін жоғарылатқанда, шамала ғана 220-240 м²/г, шамасына өзгертіндігі анықталған. Өңделмеген бентонит саз топырақтары кеуектіліктерін 140°С температурасында қыздырғанда жоғалтады және бұл 20 м²/г шамасында болады. Кеуекті құрылымның ішкі қуыс беттерін пайдалану, алынған бөлшектердің өлшем түріне байланысты болады. Аталынған гидрлеу – дегидрлеу реакциялары газ күйіндегі сутекті тасымалдау және сақтау мәселелерімен айналысатын сутектік технология саласын да қатты қызықтыруда. Ароматты сақинаның әрбір молі өзінен үш есе көп мөлшердегі сутегіні құрамына қосып алады. Демек, тиімді технологиялық жағдайларда гидрлеу үдерісін жүзеге асыру үшін химиялық өзгерістерді оңтайлы жүргізетін катализаторлар жүйелерін алу және оларды синтездеу мәселелері туын-

дайды. Аталған мәселелерді шешу жолында тасымалдағыш бетіне отырғызылған родий қосылыстары қарастырылды. Алынған катализаторлардың ішкі қуыс беттерін пайдалануды сипаттайтын коэффициент шамасы анықталынды. Үдерісті жүргізу барысында әрекеттесу жүйесінде аздаған су болуы химиялық реакцияның циклогексен арқылы сатылап өтетіндігін көрсетеді. Алынған мәліметтер ароматикалық сақиналы қосылыстарды сутекпен катализатор қатысында циклоалкандарға айналдыру тұрғысындағы мәліметтерді кеңейтеді.

Түйін сөздер: гидрлеу, бензол, сұйық фаза, реактор, родий, катализатор, циклоалкан.

Резюме

*Н. Жанабай, А. Утелбаева, М. Ермаханов,
А. Киргизбаева, Б. Хассанкходжаева*

ГИДРОГЕНАЦИЯ БЕНЗОЛА В РЕАКТОРЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

В статье рассматривается гидрирование бензола в жидкой фазе в присутствии нанесенного родиевого катализатора. В качестве носителя используется столбчатый структурный монтмориллонит, получаемый из бентонитовой глины. Повышение концентрации хрома выше 20 ммоль на грамм глины не приводит к дальнейшему росту расстояния. Вероятно, это связано с тем, что в растворе отсутствуют гидролизированные формы хлорида хрома, которые не влияют на формирование столбчатых структур. Модификация минералов монтмориллонита, содержащихся в бентонитовой глине, придает им термостойкость. Удельная поверхность образцов (содержащих 15-30 ммоль Cr^{3+}), определенная после термообработки при 180 °С, составляет 240-260 м²/г, а повышение температуры до 500-560 °С снижает это значение значительно до 220-240 м²/г, соответственно. Немодифицированная бентонитовая глина потеряла пористость при 140 °С, а удельная поверхность составила 20 м²/г. Степень использования внутренней поверхности пористой системы зависит от размера частиц. Реакции гидрирования – дегидрирования циклических углеводородов огромный интерес представляют в водородной технологии для сохранения газообразного водорода. Каждый моль бензола и его производные присоединяют три и более количества водорода, и является уникальным объектом при хранении и транспортировке газообразного водорода. Таким образом, необходимость разработки катализаторов гидродегидрирования также возникает в достаточно мягких условиях. Разработан родиевый носитель катализатора для гидрирования бензола и определен коэффициент полезного действия с использованием внутренней поверхности пористых систем. Присутствие воды в гидрогенизированной системе приводит к поэтапному процессу восстановления бензола на поверхности катализатора с образованием циклогексана и циклогексена. Полученные экспериментальные результаты расширяют круг данных в области гидродеароматизации моторных топлив, особенно превращений ароматических углеводородов в циклоалканы.

Ключевые слова: гидрирование, бензол, жидкая фаза, реактор, родий, катализатор, циклоалкан.

Information about authors:

| | |
|---|---|
| <i>Zhangabay Nurlan Zhangabayuly</i> | Director of the Department testing laboratory, candidate of technical Sciences, associate Professor of the Department "Industrial, civil and road construction", M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan; nurlan.zhanabay777@mail.ru; http://orchid.org/0000-0002-8153-1449 |
| <i>Utelbayeva Akmaral Bolysbekovna</i> | Doctor of chemical Sciences, associate Professor of "Chemistry", M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan; mako_01-777@mail.ru; http://orchid.org/0000-0002-4771-9835 |
| <i>Yermakhanov Myrzabek Nysanbekovich</i> | Head of the Department of Chemistry, M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan; myrza1964@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-0939-1792 |
| <i>Kirgizbayeva Aray Askanbayevna</i> | Associate Professor of the Department of "Biochemistry" of the Kazakh National Medical University named after S. Asfendiyarov, Almaty, Kazakhstan; aray_100@mail.ru; http://orchid.org/0000-0002-3130-1469 |
| <i>Khassankhodjayeva Bibi-Mariyam Sheralikyzy</i> | Master of pedagogical Sciences, lecturer of the Department «Chemistry and biology», Silkway International university, Shymkent, Kazakhstan; perhaps_5@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-3568-2043 |

УДК 541.128/.128.5

*И. М. ДЖЕЛДЫБАЕВА**, *Ж. КАИРБЕКОВ*, *С. М. СУЙМБАЕВА*, *Э. Т. ЕРМОЛДИНА*

ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов,
ГПП Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан.
*E-mail: indiko_87@mail.ru

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация. В работе приведены результаты исследования процесса гидрирования циклопентадиена на модифицированных скелетных никелевых катализаторах. Показано, что активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов при гидрировании циклопентадиена в значительной мере обусловлена природой добавок, вводимых в исходный сплав. Введение в сплав Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-CuV и Mo приводит к росту активности ($W = 14-280 \text{ см}^3/\text{мин}\cdot\text{г Ni}$) и селективности ($K_s = 0,93-0,99$) гидрирования циклопентадиена, добавки Cr, Ti, Sn и Cr-Cu не оказывают существенного влияния. В результате при гидрировании циклопентадиена образуется промежуточный алкен – циклопентен. Это связано с циклическим строением циклопентадиена, обуславливающим образование идентичных молекул циклоалкена при присоединении водорода в любое положение. Насыщение циклопентадиена полностью заканчивается при поглощении 1 моля водорода, при этом можно получить с высоким выходом циклопентен.

Ключевые слова: катализатор, циклопентадиен, гидрирование, никель.

Введение. Одним из крупнотоннажных процессов нефтехимии и нефтепереработки является каталитическое гидрирование ненасыщенных углеводородов. Процессы гидрирования получили актуальность в силу наличия в олефиновых газовых потоках примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов, удаление которых является важной задачей. Хотя разработан ряд процессов жидкостной очистки с применением растворителей для избирательного удаления ацетиленовых углеводородов, более экономичным оказывается их избирательное каталитическое гидрирование без вовлечения в реакцию самих алкенов [1,2].

Для повышения эффективности селективного гидрирования высоконенасыщенных примесей в углеводородных потоках необходим целенаправленный подход к выбору каталитической системы, которая должна удовлетворять определенному комплексу требований: высокая активность катализатора в процессе гидрирования, позволяющая доводить конверсию при-

месяц практически до 100%, высокая селективность катализатора по алкену (не ниже 80%, а желательно – 95-99%), стабильность работы катализатора, нечувствительность катализатора к отравлению продуктами реакции, простота получения, легкость регенерации и низкая себестоимость катализатора.

В настоящее время в промышленности в качестве катализаторов селективного гидрирования используются различные нанесенные катализаторы, позволяющие увеличить поверхность активного компонента, предотвратить спекание и сэкономить дорогостоящий металл. В качестве активных компонентов нанесенных катализаторов гидрирования кратных углерод-углерод связей в промышленности используются металлы платиновой группы: Pt, Ph, Ru, Pd, нанесенные на носители. Несмотря на высокую избирательность гидрирования, применение катализаторов, содержащих благородные металлы, увеличивает себестоимость процесса. Наиболее применимым является катализатор гидрирования на основе никеля, обладающий высокой активностью и сравнительно низкой стоимостью по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов [3].

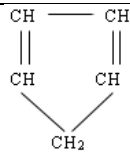
Весьма эффективными с промышленной точки зрения признаны многокомпонентные скелетные никелевые катализаторы, успешно используемые в различных гидрогенизационных процессах. Это обусловлено высокой активностью и селективностью; простотой приготовления и регенерации; стабильностью в работе, устойчивостью к отравлению. Интенсивными исследованиями последних лет показано, что модифицирование скелетного никеля различными металлами позволяет в широком диапазоне регулировать свойства катализатора [2-4].

В настоящей работе исследованы каталитическая активность и селективность многокомпонентных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования циклопентадиена в этаноле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В таблице 1 приведены физико-химические характеристики циклопентадиена.

Таблица 1 – Основные физико-химические характеристики циклопентадиена

| Название, синонимы | Формула | Молекулярная масса | Температура кипения, °С | Плотность, d_4^{20} | Показатель преломления, n_D^{20} | Растворимость в: | | |
|--------------------|---|--------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------|---------|---------|
| | | | | | | воде | этаноле | гексане |
| Циклопентадиен-1,3 |  | 66,11 | 42,5 | 0,8048 | 1,4446 | н.р. | ∞ | ∞ |

Катализатор готовили следующим образом: навеску (0,4-0,8 г) измельченного, порошкообразного сплава, фракция 0,06-0,20 мм (состав сплавов приведен в таблице 1) обрабатывали 20 %-м раствором КОН при температуре 96 °С, на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Отмывку водой от щелочи проводили дистиллированной водой декантацией 4-5 раз, до отрицательной реакции на ОН-ионы в промывной воде. Затем катализатор отмывали растворителем, в котором осуществляли гидрирование (этанол).

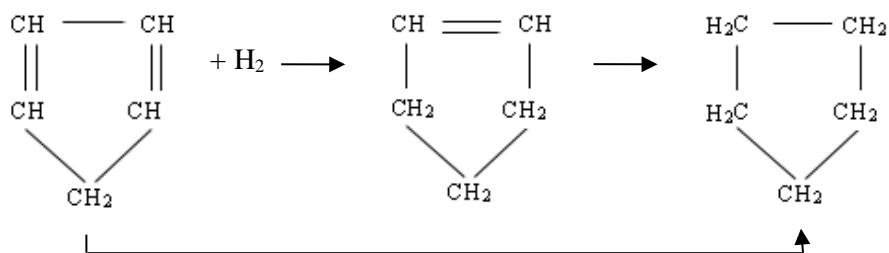
Гидрирование проводили в термостатированной каталитической "утке" [3-5] при атмосферном давлении и температуре 20 °С. Производилась одновременная регистрация скорости реакции (количество поглощенного водорода в единицу времени, см³/мин) и потенциала катализатора (мВ) относительно каломельного электрода сравнения по методике [3-5]. Перед реакцией катализатор насыщался водородом в растворителе (объем 25 см³) до установления обратимого водородного потенциала. Гидрирование проводили в кинетическом режиме (700-800 качаний/мин).

Коэффициент селективности гидрирования алкадиена (или алкина) определяли по формуле 1:

$$K_s = \frac{\text{выход алкена, \%}}{\text{выход (алкен+алкан), \%}} \quad (1)$$

Хроматографический анализ выполняли на Хромос ГХ-1000 («Хромос», Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя капиллярную колонку ВР21 (FFAP) с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротерефталатом) длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм. В колонке поддерживали температуру 90 °С, температура в испарительной камере составляла 200 °С, газом-носителем служил гелий, объем вводимой пробы – 0,2 мкл. Пробы жидкой реакционной смеси отбирали в ходе опыта 2-3 раза.

Реакция гидрирования циклопентадиена может протекать по двум направлениям:



Кривые гидрирования циклопентадиена (рисунок 1) на модифицированных скелетных никелевых катализаторах имеют "ступенчатый" ход, отражающий стадийный характер реакции. Гидрирование циклопентадиена протекает с постоянной скоростью. К моменту поглощения 1 моля водорода

наблюдается перелом, и насыщение образовавшегося циклопентена идет с меньшей скоростью. Отношение $W_{\text{днен}}/W_{\text{C=C}}$ составляет 1,6-4,0 и зависит от природы модифицирующих добавок (таблица 2). На катализаторах, содержащих добавки Cu, Pb, Mo-Cu и Bi наблюдается наибольшее отношение $W_{\text{днен}}/W_{\text{C=C}} = 2,2-4,0$. Стадийный характер гидрирования циклопентадиена фиксируется также на потенциометрических кривых. Начальное смещение потенциала катализаторов в зависимости от природы модифицирующих добавок в Ni-Al сплаве составляет $\Delta E = 150-340$ мВ. Насыщение циклопентена идет при более катодных значениях потенциала ($\Delta E = 70-120$ мВ).

Таблица 2 – Гидрирование циклопентадиена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах в этаноле

| Состав сплава | Содержание Ni-Al-Me масс. % | Циклопентадиен | | | |
|---------------|-----------------------------|----------------|-------|--------------------------|-------|
| | | W C=C-C=C | W C=C | $\Delta E_{\text{нач.}}$ | K_s |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ni-Al | 50-50 | 100 | 52 | 270 | 0,92 |
| Ni-Al-Cu | 40-55-5 | 145 | 58 | 180 | 0,98 |
| Ni-Al-Cu | 30-60-10 | 280 | 70 | 150 | 0,99 |
| Ni-Al-Ag | 48-50-2 | 136 | 76 | 260 | 0,97 |
| Ni-Al-Zn | 43-44-13 | 158 | 84 | 200 | 0,97 |
| Ni-Al-Zn | 28-36-36 | 250 | 135 | 190 | 0,99 |
| Ni-Al-Ti | 47-50-3 | 102 | 60 | 310 | 0,96 |
| Ni-Al-Zr | 45-50-5 | 90 | 54 | 290 | 0,94 |
| Ni-Al-Sn | 45-50-5 | 105 | 66 | 290 | 0,93 |
| Ni-Al-Pb | 40-50-10 | 180 | 63 | 270 | 0,98 |
| Ni-Al-Ta | 45-50-5 | 170 | 68 | 300 | 0,97 |
| Ni-Al-Bi | 45-50-5 | 158 | 77 | 260 | 0,98 |
| Ni-Al-Cr | 47-50-3 | 100 | 64 | 250 | 0,92 |
| Ni-Al-Mo | 45-50-5 | 144 | 72 | 340 | 0,98 |
| Ni-Al-Mn | 40-50-10 | 50 | 29 | 270 | 0,91 |
| Ni-Al-Fe | 45-50-5 | 56 | 32 | 240 | 0,95 |

| Продолжение таблицы 2 | | | | | |
|-----------------------|-----------|-----|----|-----|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ni-Al-Pd | 48-50-2 | 83 | 58 | 280 | 0,93 |
| Ni-Al-Ti-Mo | 44-50-3-3 | 120 | 65 | 260 | 0,97 |
| Ni-Al-Mo-Cr | 44-50-3-3 | 87 | 47 | 230 | 0,95 |
| Ni-Al-Cr-Cu | 42-50-3-5 | 169 | 65 | 300 | 0,97 |
| Ni-Al-Ti-Cu | 42-50-3-5 | 92 | 42 | 200 | 0,95 |
| Ni-Al-Ti-Cu | 42-50-3-5 | 73 | 42 | 210 | 0,94 |

W – активность катализатора, см³/мин·гNi; ΔE_{нач.} – начальное смещение потенциала катализатора, мВ; K_s – коэффициент селективности.

Активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов в значительной мере обусловлена природой добавок, вводимых в исходный сплав. Введение Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-CuVb и Mo приводит к росту активности ($W=14-280$ см³/мин·гNi). Добавки Cr, Ti, Sn и Cr-Cu не оказывают существенного влияния на активность катализатора (таблица 2).

Введение подавляющего большинства легирующих элементов в исходный сплав приводит к росту селективности гидрирования циклопентадиена: K_s возрастает до 0,93-0,99. Исключение составляют Cr и Mn (K_s=0,91-0,92) (рисунки 1, 2 и таблица 2).

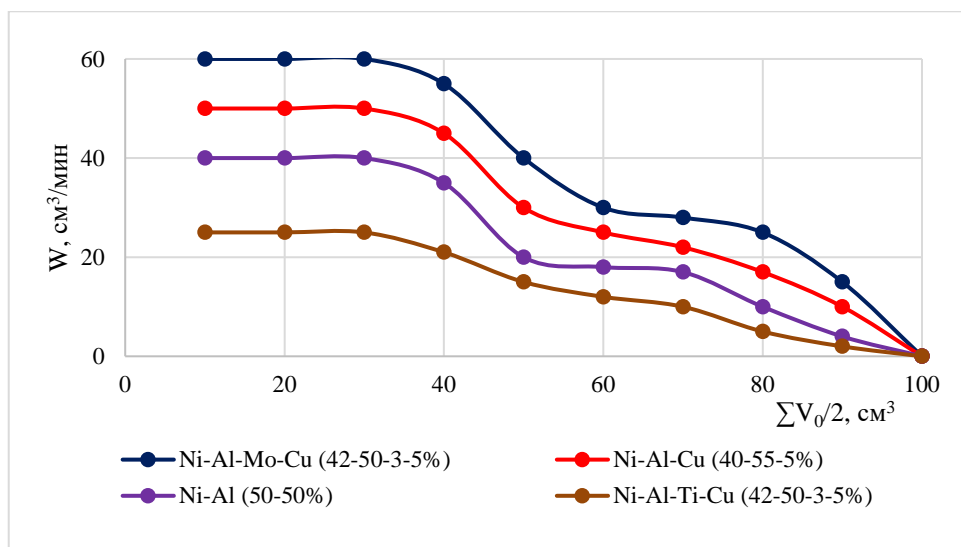


Рисунок 1 – Кривые гидрирования циклопентадиена ($A_{H_2} = 100$ см³) в этаноле на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах на сплавов (навеска сплавов 0,8 г)

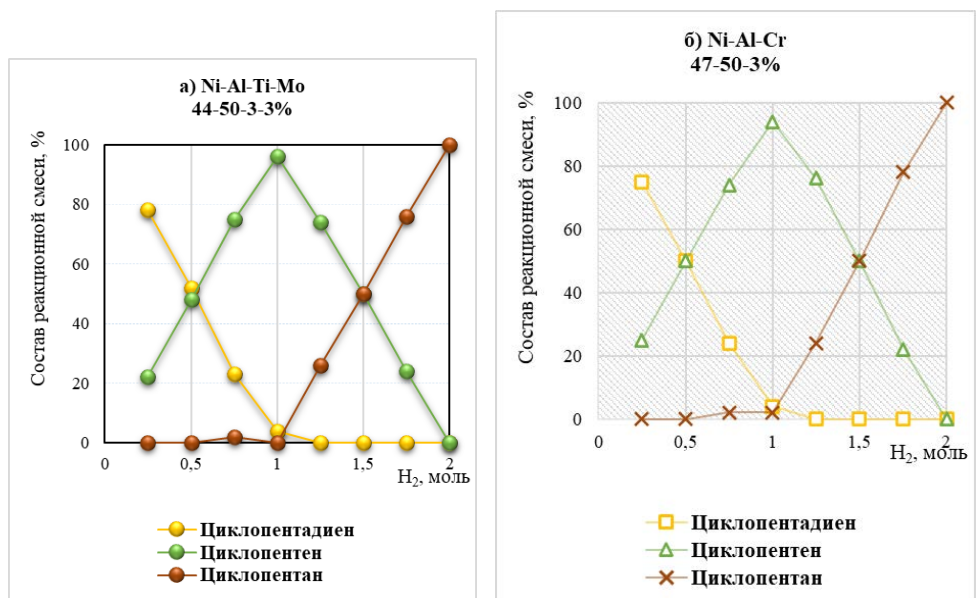
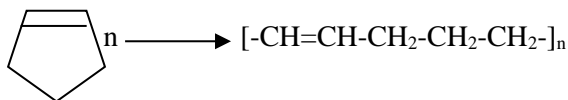


Рисунок 2 – Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования циклопентадиена на скелетном никеле из Ni-Al-Cr (а) и Ni-Al-Ti-Mo (б) сплавов (условия: навеска катализатора 0,12, т. 20 °С, давление H₂ 0,1 МПа, растворитель-этиловый спирт 25 мл)

Согласно классификации механизмов каталитической гидрогенизации [3], при гидрировании циклопентадиена реализуется механизм, переходный между II и III. Реакция лимитируется активацией водорода.

При гидрировании циклопентадиена образуется один промежуточный алкен (циклопентен) (рисунки 1 и 2). Это связано с циклическим строением циклопентадиена, обуславливающим образование идентичных молекул циклоалкена при присоединении водорода в любое положение. Насыщение циклопентадиена почти полностью заканчивается при поглощении 1 моля водорода, при этом можно получить с хорошим выходом циклопентен (рисунки 1 и 2). Нефтехимическая промышленность весьма заинтересована в синтезе этого циклоалкена. Полимеризацией циклопентена с раскрытием кольца:



синтезируется полипентенамер, обладающий технически ценными эластомерными свойствами [6-9]. В связи с этим увеличение селективности гидрирования циклопентадиена от 0,92 до 0,97-0,99 при модифицировании скелетного никеля металлами Zn, Cu, Mo, Pb, Bi, Mo-Cu, Ag, Ti-Mo и Ta (таблица 2) имеет важное практическое значение.

Заключение.

1. Показано, что активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов при гидрировании циклопентадиена в значительной мере обусловлена природой добавок, вводимых в исходный сплав.

2. Введение Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-Cu, Bi и Mo приводит к росту активности ($W = 14-280 \text{ см}^3/\text{мин}\cdot\text{гNi}$) и селективности ($K_s = 0,93-0,99$) гидрогенизации циклопентадиена. Добавки Cr, Ti, Sn и Cr-Cu не оказывают существенного влияния на активность и селективность катализатора.

3. При гидрировании циклопентадиена образуется один промежуточный алкен (циклопентен). Это связано с циклическим строением циклопентадиена, обуславливающим образование идентичных молекул циклоалкена при присоединении водорода в любое положение.

4. Насыщение циклопентадиена почти полностью заканчивается при поглощении 1 моля водорода, при этом можно получить с высоким выходом циклопентен.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Сагдеев К.А., Сагдеев А.А. Гидрирование непредельных углеводородов на палладиевом катализаторе // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 12. – С. 32-34.

[2] Врешагина Н.В., Захарова Г.Б., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г. Жидкофазное гидрирование циклоолефинов // Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, вып. 12. – С. 79-82.

[3] Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 364 с.

[4] Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты // Успехи химии. – 2009. – № 78(3). – С. 248-265.

[5] Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. – М.: Высшая школа, 1981. – 215 с.

[6] Al-Annar A.S., Webb G. Hydrogenation of Acetylene over Supported Metal Catalysts. Part I. Adsorption of $[^{14}\text{C}]$ Acetylene and $[^{14}\text{C}]$ Ethylene on Silica Supported Rhodium, Iridium and Palladium and Aluminas Supported Palladium // Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I. – 1978. – No. 1. – P. 195-205.

[7] Синтетический каучук. – Л.: Химия, 1976. – 752 с.

[8] Ержанова М.С., Сокольский Д.В., Попов Н.И., Кондратенко В.И. Адсорбционные и каталитические свойства скелетного никеля, легированного танталом // Журнал физической химии. – 1977. – Вып. 2, – С. 424-428.

[9] The patent of USA № 4162271, 1979. Selective Hydrogenation of Cyclopentadiene to form Cyclopentene using Raney Nickel Catalyst and Alcohols Boiling above 95°C , in the Reaction Mixture / Lawson G. Wideman.

REFERENCES

[1] Sagdyev K.A., Sagdyev A.A. Hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on a palladium catalyst // Technological University Bulletin. 2015. Vol. 18, No. 12. P. 32-34 [in Russ.]

[2] Vreshagyna N.V., Zaharova G.B., Antonova T.N., Abramov I.G. Liquid-phase hydrogenation of cycloolefins // Chemistry and Chemical technology. 2013. Vol. 56, issue 12. P. 79-82 [in Russ.]

[3] Sokolskiy D.V. Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: Nauka, 1979. 364 p. [in Russ.]

[4] Nikolaev S.A., Zhanaveskin L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zhanaveskin K.L. Catalytic hydrogenation of alkynes and alkadienes impurities in olefins. Practical and theoretical aspects // Advances in. 2009. No. 78(3). P. 248-265 [in Russ.]

[5] Sokolskiy D.V., Dryuz V.A. Introduction to the theory of heterogeneous catalysis. M.: High school, 1981. 215 p. [in Russ.]

[6] Al-Annar A.S., Webb G. Hydrogenation of Acetylene over Supported Metal Catalysts. Part I. Adsorption of $[^{14}\text{C}]$ Acetylene and $[^{14}\text{C}]$ Ethylene on Silica Supported Rhodium, Iridium and Palladium and Aluminas Supported Palladium // Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I. 1978. No. 1. P. 195-205 [in Eng.]

[7] Synthetic rubber. L.: Chemistry, 1976. 752 p. [in Russ.]

[8] Erzhanova M.S., Sokolskiy D.V., Popov N.I., Kondratenko V.I. Adsorption and catalytic properties of skeletal nickel doped with tantalum // Journal of Physical Chemistry. 1977. Issue 2. P. 424-428 [in Russ.]

[9] The patent of USA № 4162271, 1979. Selective Hydrogenation of Cyclopentadiene to form Cyclopentene using Raney Nickel Catalyst and Alcohols Boiling above 95°C , in the Reaction Mixture / Lawson G. Wideman [in Eng.]

Резюме

И. М. Джелдыбаева, Ж. Қайырбеков, С. М. Суймбаева, Э. Т. Ермолдина

МОДИФИКАЦИЯ ЛАНГАН ҚАҢҚАЛЫ НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНДІ СҰЙЫҚ ФАЗАЛЫҚ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯЛАУ

Бұл мақалада модификацияланған қаңқалы никель катализаторлары қатысында циклопентадиенді гидрлеудің зерттеу нәтижелері келтірілген. Циклопентадиенді гидрлеудегі көпкомпонентті қаңқа никель катализаторларының активтілігі бастапқы қорытпаға енгізілген қоспалардың табиғатына байланысты екендігі көрсетілген. Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-Cu, Bi және Mo құймасына енгізу циклопентадиенді гидрлеудің активтілігін ($W = 14-280 \text{ см}^3/\text{мин г Ni}$) және селективтілігін ($K_s = 0.93-0.99$) жоғарылатады, Cr, Ti, Sn және Cr-Cu құймалары айтарлықтай әсер етпейді. Нәтижесінде циклопентадиенді гидрлеу нәтижесінде аралық алкен-циклопентен түзіледі. Бұл циклопентадиеннің циклді құрылымына байланысты, кез-келген орынға сутек қосқанда бірдей циклоалкен молекулаларының түзілуін тудырады. Циклопентадиеннің қанықтылығы 1 моль сутегін сіңіргенде толығымен аяқталады, ал циклопентеннің жоғары өнімін алуға болады.

Түйін сөздер: катализатор, циклопентадиен, гидрлеу, никель.

Summary

I. M. Jeldybayeva, Zh. K. Kairbekov, S. M. Suimbayeva, E. T. Ermoldina

LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF CYCLOPENTADIENE ON MODIFIED SKELETAL NICKEL CATALYSTS

This paper presents the results of a study on the hydrogenation of cyclopentadiene on modified skeletal nickel catalysts. It is shown that the activity of multicomponent skeletal nickel catalysts in the hydrogenation of cyclopentadiene is largely due to the nature of the additives introduced into the initial alloy. The introduction of Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-Cu, Bi and Mo into the alloy leads to an increase in the activity ($W = 14-280 \text{ cm}^3/\text{min g Ni}$) and

selectivity ($K_s = 0.93-0.99$) of cyclopentadiene hydrogenation, additions of Cr, Ti, Sn and Cr-Cu have no significant effect. As a result, when cyclopentadiene is hydrogenated, an intermediate alkene, cyclopentene, is formed. This is due to the cyclic structure of cyclopentadiene, which causes the formation of identical cycloalkene molecules when hydrogen is added to any position. The saturation of cyclopentadiene is completely completed upon absorption of 1 mole of hydrogen, and cyclopentene can be obtained in high yield.

Keywords: catalyst, cyclopentadiene, hydrogenation, nickel.

Information about authors:

| | |
|---|--|
| <i>Jeldybayeva Indira Mukhametkerimovna</i> | PhD-doctor, Leading researcher, Non-commercial joint-stock company "Al-Farabi Kazakh National university", Almaty, Kazakhstan; indiko_87@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-1524-4046 |
| <i>Kairbekov Zhaksyntyay</i> | Doctor of Chemical Sciences, Professor. Non-commercial joint-stock company "Al-Farabi Kazakh National university", Almaty, Kazakhstan; zh_kairbekov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-0255-2330 |
| <i>Suimbayeva Saltanat Malikovna</i> | PhD-doctor, Senior researcher, Non-commercial joint-stock company "Al-Farabi Kazakh National university", Almaty, Kazakhstan; saltanat_suimbayeva@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-3990-4974 |
| <i>Yermoldina Elmira Tleubaevna</i> | PhD-doctor, Leading researcher, Center for pedagogical measurements AEO "Nasarbaev intellectual school", Nur-Sultan, Kazakhstan; ermoldina@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-8567-1342 |

UDC 66.085.3/5

T. K. JUMADILOV^{1,*}, L. K. YSKAK², B. TOTKHYSKYZY²,
N. Zh. ZHAMBYLBAY², N. O. MYRZAKHMETOVA², O. V. SUBERLYAK³

¹JSC “A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences”, Almaty, Republic of Kazakhstan;

²Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Republic of Kazakhstan;

³National University "Lviv Polytechnic", Lviv, Ukraine.

*E-mail: jumadilov@mail.ru

SELECTIVITY OF INTERPOLYMER SYSTEMS WITH RESPECT TO LANTHANUM IONS

Abstract. The paper deals with the sorption of lanthanum ions by an interpolymer system consisting of sulfonic cation exchanger KU2-8 and anion exchanger AV-17-8. To predict the sorption activity of the intergel system, the mutual activation of the KU2-8 sulfonic cationite with the AV-17-8 anionite in the aqueous medium was initially studied. Due to the mutual activation of hydrogels in the course of their remote interaction, the polymer macromolecules pass into a highly ionized state, which leads to a significant increase in the degree of extraction of lanthanum ions from polymer hydrogels in intergel vapors as compared to the initial polymers.

We calculated the degree of extraction of lanthanum ions by the interpolymer system KU2-8: AV-17-8, the degree of binding of the polymer chain (in relation to lanthanum ions) with the initial ion exchangers and the interpolymer system KU2-8: AV-17-8. Based on the data obtained, a comparative analysis of the sorption of lanthanum ions by individual sorbents and an interpolymer system was carried out within the limits of the ratio KU2-8: AV-17-8 = 5: 1–1: 5.

It has been established that the maximum degree of sorption of lanthanum ions by the KU2-8: AV-17-8 interpolymer system is observed within the ratio KU2-8: AV-17-8 = 2: 4 at 48 hours of remote interaction of the interpolymer system and is 54.73 mol. %, at which the degree of binding of the polymer chain is 6.15%.

Keywords: intergel systems, hydrogels, KU2-8 cation exchanger, AV-17-8 anion exchanger, remote interaction, La³⁺ ions, sorption, desorption.

Introduction. The growing scientific and technical interest in rare earth metals (REM) is due to their application in modern science-intensive fields of technology. The Republic of Kazakhstan has unique reserves of rare earth metals [1]. Rare earth metals are widely used in the modern world, as metals, alloys and chemical compounds, they are used in various fields of technology: in the chemical industry, ferrous and nonferrous metallurgy, electronics and electrical engineering, as well as magnets and phosphors.

Rare earth metals are characterized by an extremely low content in natural raw materials, which determines specific methods for their production. After acidic or alkaline opening of natural or technogenic raw materials in the course of the technological chain, a gradual concentration of rare earths occurs, for which I use various methods - extraction, ion exchange, precipitation. In the course of this process, a 60-70% concentrate is obtained, containing all the rare earth metals.

At present, technologies for the concentration and extraction of rare earth and other elements in hydrometallurgy are based on the use of ion-exchange resins. Today, the market for ion-exchange resins is quite large and diverse, and despite the fact that sulfonic cation exchanger is a widespread and relatively cheap sorbent, the study of the sorption extraction of rare earth metals by other ion-exchange resins is of interest from the point of view of identifying selective sorbents.

EXPERIMENTAL PART

Equipment. The mass of sorbents was determined by weighing on a SHIMADZU AY220 electronic analytical balance (Japan). The determination of the optical density of lanthanum nitrate solutions for the subsequent calculation of the concentration of lanthanum ions was carried out on a KFK-3M spectrophotometer at 650 nm.

Materials. The studies were carried out in solutions of 6-aqueous lanthanum nitrate (concentration $\text{La}^{3+} = 100 \text{ mg/l}$). Industrial ion exchangers were used: a strongly acidic cation exchanger KU2-8 - a sulfonated copolymer of styrene with 8% divinylbenzene (according to GOST 20298-74) and a strongly basic anion exchanger AB-17-8 based on a copolymer of styrene and divinylbenzene with benzyltrimethylammonium functional groups (according to GOST 20301-74).

For the research task, the interpolymer system KU2-8: AV-17-8 was made up of industrial ion exchangers.

Experiment. The experiments were carried out at room temperature. Ion-exchange resins KU2-8 and AV-17-8 were taken in a swollen state to study the sorption of lanthanum ions. Ion-exchange resins KU2-8 and AV-17-8 were previously left in distilled water for swelling (24 hours). Then polypropylene meshes with ion-exchange resins KU2-8 and AV-17-8 were placed in glasses with lanthanum nitrate solutions.

The study of the sorption properties of individual ion exchangers and interpolymer systems was carried out as follows:

1) The calculated amount of each ion-exchange resin (KU2-8, AV-17-8) in dry form was placed in polypropylene nets. The interpolymer system was composed of ion-exchange resins KU2-8 and AV-17-8: KU2-8: AV-17-8;

2) Sorption of lanthanum ions by individual ion-exchange resins KU2-8, AV-17-8 was carried out for 48 hours. During this time, aliquots were taken for subsequent determination of the concentration of lanthanum ions.

Method for the determination of lanthanum ions. Method for the determination of ions lanthanum in solution is based on the formation of a colored complex

compound of the organic analytical reagent Arsenazo III with rare earth metal ions (REM); the concentration of lanthanum ions was calculated on a KFK-3M spectrophotometer at 650 nm [4-8]. The degree of extraction (sorption) was calculated using the formula:

$$\eta = \frac{C_{init} - C_{resid}}{C_{init}} * 100\%$$

where C_{init} – is the initial concentration of metal in the solution, g / l; C_{resid} – is the residual concentration of metal in the solution, g / l.

RESULTS AND DISCUSSION

Our earlier studies [2-12] showed that almost all intergel systems based on acidic (polyacrylic and polymethacrylic acids) and basic (poly-4-vinylpyridine and poly-2-methyl-5-vinylpyridine) rare-crosslinked polymer hydrogels exhibit higher activity than their constituents. Moreover, it was found that the ratio of polymers, at which a high sorption of ions is manifested, differ significantly depending on the nature of acidic and basic hydrogels and the nature of rare earth metals.

Figure 1 shows the dependence of the pH of solutions with the KU2-8: AV-17-8 interpolymer system on time. As can be seen from the figure, their mutual activation occurs, leading to a significant change in their electrochemical and conformational properties. These results indicate the emergence of ionized structures with optimal conformation, providing an optimal ligand environment around lanthanum ions.

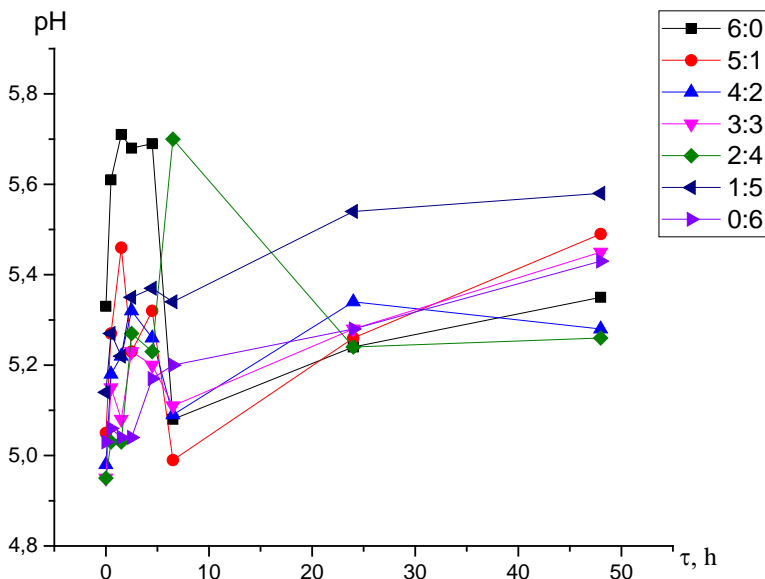


Figure 1 – Dependence of pH of solutions by an interpolymer system KU2-8: AV-17-8 from time to time

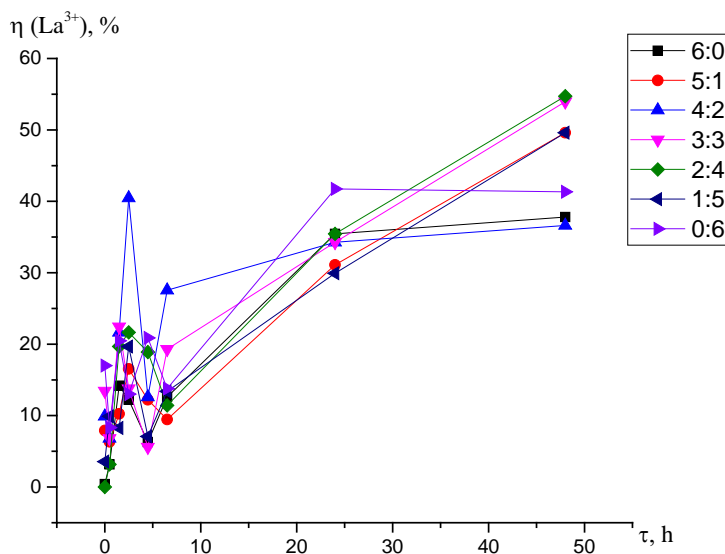


Figure 2 – Dependence of the degrees of extraction of lanthanum ions by the KU2-8: AV-17-8 interpolymer system on time

Figure 2 shows the dependence of the degrees of extraction of lanthanum ions by the KU2-8: AV-17-8 interpolymer system on time. It should be noted that the transition of polymer macromolecules to a highly ionized state due to the mutual activation of ion exchangers during their remote interaction leads to an increase in the degree of extraction of lanthanum ions from ion exchangers in interpolymer vapors compared to the initial ion exchangers. As can be seen from the figure, in the interpolymer system, the degree of extraction of lanthanum ions increases with time.

The main amount of lanthanum ions is sorbed by the KU2-8: AV-17-8 interpolymer systems during 48 hours of their interaction with salt solutions. The maximum degree of extraction of lanthanum ions is observed in the interpolymer system within the ratios KU2-8: AV-17-8 = 3: 3–2: 4 after 48 hours and is 53.94 and 54.73 mol.%, Respectively. The degree of extraction of lanthanum ions by individual ion exchangers KU2-8 and AV-17-8 is 37.8 mol.% and 41.34 mol.%.

Table shows the degree of binding of the polymer chain (with respect to lanthanum ions) by the initial ion exchangers and interpolymer systems KU2-8: AV-17-8 from time to time. The most intense binding of lanthanum ions by initial ion exchangers and interpolymer systems occurs within 48 hours. High values of the degree of binding of the polymer chain in relation to lanthanum ions are observed within the ratios KU2-8: AV-17-8 = 3: 3–2: 4, is 6.06% and 6.15%, respectively. This indicates a high degree of ionization of macromolecules as a result of mutual activation of ion exchangers KU2-8 and AV-17-8. The degree of binding of the polymer chain of individual ion exchangers KU2-8 and AV-17-8 in relation to lanthanum ions after 48 hours is 4.12% and 4.60%, respectively.

Degrees of binding of the polymer chain (with respect to lanthanum ions)
by the initial ion exchangers and the interpolymer system KU2-8: AV-17-8 on time, %

| Ratio | 0 h | 0,5 h | 1,5 h | 2,5 h | 4,5 h | 6,5 h | 24 h | 48 h |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 6:0 | 0.043 | 0.33 | 1.54 | 1.33 | 0.68 | 1.37 | 3.86 | 4.12 |
| 5:1 | 0.86 | 0.68 | 1.11 | 1.8 | 1.32 | 1.02 | 3.38 | 5.49 |
| 4:2 | 1.09 | 0.75 | 2.42 | 4.48 | 1.39 | 3.05 | 3.79 | 4.05 |
| 3:3 | 1.51 | 0.76 | 2.52 | 1.55 | 0.63 | 2.17 | 3.85 | 6.06 |
| 2:4 | 0 | 0.35 | 2.21 | 2.43 | 2.12 | 1.28 | 3.75 | 6.15 |
| 1:5 | 0.40 | 1.12 | 0.94 | 2.24 | 0.80 | 1.52 | 3.41 | 5.66 |
| 0:6 | 1.94 | 0.94 | 2.33 | 1.47 | 2.38 | 1.57 | 4.60 | 4.60 |

Conclusions.

1. As a result of remote interaction within the limits of the ratio KU2-8: AV-17-8 = 5: 1–1: 5, mutual activation of ion exchangers occurs, which consists in the fact that inter-site chains acquire an additional charge without counterions.

2. The maximum degree of sorption of lanthanum ions by the interpolymer system KU2-8: AV-17-8 is observed within the ratios KU2-8: AV-17-8 = 2: 4 at 48 hours of remote interaction of the interpolymersystem and is 54.73 mol.%. An increase in the degree of sorption of lanthanum ions by interpolymer systems in comparison with individual ion exchangers is associated with a high degree of ionization of ion exchangers in the interpolymer system.

3. The results obtained indicate that it is possible to develop an interpolymer system selective to other ions, which can be used for a highly efficient sorption technology for the extraction of ions of rare earths and other elements from industrial solutions.

This work was supported by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan under projects AR08856668 within the framework of grant funding for scientific research for 2020-2022.

REFERENCES

[1] Imangazy A.M., Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Zhora A.D. «Remote interaction» effect of polymer hydrogels on samarium ions sorption // Proceedings of XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry. Saint-Petersburg, Russia, 9-13 September 2019. Vol. 2b, section 2. P. 154.

[2] Alimbekova B.T., KorganbayevaZh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of Polymethacrylic Acid and Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine Hydrogels Remote Interaction in an Aqueous Medium // J. Chem. -Chem. Eng. 2014. Vol. 8, No. 3. P. 265-269.

[3] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinkedpolyacid and polyvinylpyridines International // Conference of Lithuanian Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology” Proceedings of the International Conference, Kaunas, Lithuania, 2014. P. 226-229.

[4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in intergel systems in cerium ions sorption process // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. No. 2. P. 254-262.

[5] Yskak L.K., Dzhumadilov T.K., Myrzahmetova N.O., Suberlyak O.V. Features of distance interaction and mutual activation of hydrogel polymethacrylic acid and anionite AV-17 // E. A. Buketov Karagandy State University Institute of polymer materials and technology international science and technology center. Proceedings of the international symposium on specialty polymers. 2019. P. 106.

[6] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum from solution, which contains ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid: hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Chemistry and industrial techniques for chemical engineers / A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. AAP press, 2020. P. 149-174.

[7] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M. Features of sorption of rare-earth metals of cerium group by intergel systems based on polyacrylic acid, polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. 2020. Vol. 98, No. 2. P. 58-67.

[8] Saparbekova I.S., Suberlyak O.V., Yskak L.K., Malimbayeva Z.B., Myrzahmetova N.O., Dzhumadilov T.K. Some features of the remote interaction of KU 2-8 cation exchanger with AB-17 anion exchanger // International Scientific And Technical Conference «Modern Technologies of Production And Processing of Polymeric Materials» Collection of Abstracts. 2019. P. 87.

[9] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M., Myrzakhmetova N.O., Saparbekova I. «Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions» // Chemistry and Chemical Technology. 2019. P. 451-458.

[10] Totkhuskyzy B., Dzhumadilov T.K., Gražulevicius J.V. // Some peculiarities of the interaction of scandium and yttrium ions with activated hydrogels. / E. A. Buketov Karagandy State University Institute of polymer materials and technology international science and technology center. Proceedings of the international symposium on specialty polymers. 2019. P. 104.

[11] Jumadilov T.K., Malimbayeva Z.B., Yskak L.K., Myrzahmetova N.O., Imangazy A., Suberlyak O.V. // Sorption activity of interpolymer systems and molecularly imprinted polymers Based on vinyl monomers in relation to rare-earth and transition metal ions // X International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-10) Ukraine, Lviv, May 18–23, 2020. P. 212-216.

[12] Totkhuskyzy B., Yskak L.K., Saparbekova, I.S., Myrzakhmetova, N.O., Jumadilov T.K., Gražulevicius, J.V. Features of the extraction of yttrium and lanthanum with an intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // «Chemistry» series. 2020. No. 1(97). P. 60-67. DOI 10.31489/2020Ch1/60-67.

Резюме

*Т. Қ. Жұмаділов, Л. К. Ысқақ, Б. Тотхұсқызы,
Н. Ж. Жамбылбай, Н. О. Мырзахметова, О. В. Суберляк*

ЛАНТАН ИОНДАРЫНА ҚАТЫСТЫ ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ СЕЛЕКТИВТІЛІГІ

Жұмыста лантан иондарының КУ 2-8 сульфокатионитінен және АВ-17-8 анионитінен тұратын интерполимерлік жүйемен сорбциясы қарастырылады. Интергелдік жүйенің сорбциялық белсенділігін болжау үшін алдымен су ортасында АВ-17-8 анионитімен КУ 2-8 сульфокатионитінің өзара активтенуі зерттелді. Гидрогельдердің өзара әрекеттесуі нәтижесінде олардың қашықтықтан өзара әрекеттесуі кезінде полимерлі макромолекулалар жоғары иондалған күйге ауысады, бұл бастапқы полимерлермен салыстырғанда интергелді жұптардағы полимерлі гидрогельдердегі лантан иондарының шығарылу деңгейінің едәуір артуына әкеледі.

КУ2-8:АВ-17-8 интерполимерлік жүйесімен лантан иондарының сіңірілуінің ең жоғары дәрежесі КУ 2-8:АВ-17-8=2:4 ара қатынасында интерполимерлік жүйенің қашықтықтан өзара әрекеттесуінің 48 сағатында байқалады және 54,73 мольді құрайды.%, онда полимер тізбегінің байланыстыру дәрежесі 6,15% құрайды.

Түйін сөздер: интергелді жүйелер, La^{3+} ионы, гидрогель, катионит КУ 2-8, анионит АВ-17, сорбция, десорбция.

Резюме

*Т. К. Джумадилов, Л. К. Ысқақ, Б. Тотхусқызы,
Н. Ж. Жамбылбай, Н. О. Мырзахметова, О. В. Суберляк*

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЛАНТАНА**

В работе рассматривается сорбция ионов лантана интерполимерной системой, состоящей из сульфокатионита КУ 2-8 и анионита АВ-17-8. Для прогнозирования сорбционной активности интергелевой системы первоначально изучена взаимная активация сульфокатионита КУ 2-8 с анионитом АВ-17-8 в водной среде. Вследствие взаимной активации гидрогелей в ходе их дистанционного взаимодействия происходит переход полимерных макромолекул в высокоионизованное состояние, что приводит к существенному увеличению степени извлечения ионов лантана у полимерных гидрогелей в интергелевых парах по сравнению с исходными полимерами.

Были рассчитаны степень извлечения ионов лантана интерполимерной системой КУ 2-8:АВ-17-8, степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана) исходными ионитами и интерполимерной системой КУ 2-8:АВ-17-8. На основе полученных данных был проведен сравнительный анализ сорбции ионов лантана индивидуальными сорбентами и интерполимерной системой в пределах соотношений КУ 2-8:АВ-17-8=5:1–1:5.

Ключевые слова: интергелевые системы, гидрогели, катионит КУ 2-8, анионит АВ-17-8, дистанционное взаимодействие, ионы La^{3+} , сорбция, десорбция.

Information about authors:

| | |
|--|---|
| <i>Jumadilov Talkybek Kozhatayevich</i> | Doctor of Chemical Sciences, professor A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, the Republic of Kazakhstan; jumadilov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-9505-3719 |
| <i>Yskak Laila Kinyazkyzy</i> | Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; leilakinyazovna@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-5581-6918 |
| <i>Nurbala Orazymbekovna Myrzakhmetova</i> | Candidate of Chemical Sciences, associate professor Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; nmyrzakhmetova@gmail.com; https://orcid.org/0000-0003-1118-6202 |
| <i>Totkhuskyzy Bakytgul</i> | Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; bakytgul.sakenova@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-8119-668X |
| <i>Zhambylbai Narkyz Zhambylbaikyzy</i> | Master, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; nargizz.97@mail.ru |
| <i>Oleg Suberlyak</i> | Doctor of Chemical Sciences, professor, National University "Lviv Polytechnic», Lviv, Ukraine; https://orcid.org/0000-0002-6046-5972 |

ӨОЖ 665.775

С. С. САТАЕВА, К. А. НАРИКОВ*

Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті,

Орал, Қазақстан Республикасы;

*E-mail: sataeva_safura@mail.ru

АҚТАУ ЗАУЫТЫ БИТУМДАРЫНЫҢ НЕГІЗГІ КӨРСЕТКІШТЕРІ

Аннотация. Қазақстан Республикасының автомобильді жолдарын эксплуатациялау тәжірибесі көрсеткендей, асфальтобетонды жабындылардың төзімділігі нормативті мерзімінен айтарлықтай төмен. Сондықтан автомобиль жолдарының транспорт легіне қойылатын талапқа сай қалыпта болуы жаңа, дамушы материалдар мен технологияларды қолданбай мүмкін емес. Жол төсеуге арналған жабындының пайдалану мерзімінің күрт төмендеуіне әсер етуші негізгі фактор асфальтобетонды қоспаларда тұтастырғыш ретінде төмен сапалы битумның қолданылуы болып табылады, өйткені микрожарықшақтар негізінен оның қабықшасында дамиды.

Мақалада Ақтау битум зауытының жасанды жолмен синтезделген битумдары қарастырылды. Мұнай битумының келесі көрсеткіштері зерттелді: пенетрациясы, созылғыштық қасиеті, Морт сынғыштық температурасы, жұмсару және тұтану температурасы. Алынған нәтижелер техникалық шарттарға сәйкес екені дәлелделді.

Түйін сөздер: мұнай битумдары, пенетрация, созылғыштық, Морт сынғыштық температура, жұмсару және тұтану температура.

Кіріспе. Қазіргі кезде өзекті мәселелердің бірі – ол мұнай қалдықтарынан алынған битумның сапасын жоғарылату. Битум сапасына әсер ететін екі негізгі факторлар: шикізат сапасы және өндіріс технологиясы [1].

Битумдарды алу технологиясы олардың құрамына едәуір әсер етеді. Мысалы, жұмсару температурасы бір және бірдей, шикізатты колонналық аппаратта және иректі реакторда үздіксіз тотықтырған битумдардағы шайырмен құрамы төмен, ал асфальтендермен майлар құрамы сол шикізаттан периодты кубте тотықтырып алынғандағыдан біршама жоғары, түрлі тәсілдермен алынған дайын битумдардың компоненттер құрылысы мен қасиеттерінде айырмашылығы бар. ҚР-ның стандартымен белгіленетін жол битумдарының сапалық көрсеткіштері 1-ші кестеде бейнеленген.

Қазақстанда битум өндірісінің дамуы және жағдайы спецификалық факторларға әсер етеді.

Олардың біріншісі – битумның негізгі маусымдық маркаларын таңдау – жолдық, жол құрылысы жұмыстарымен және үздіксіз функционируленген мұнай өңдеумен байланысты [2].

1-кесте – ҚР стандартымен белгіленетін жол битумдарының сапалық көрсеткіштері

| Көрсеткіштердің аталуы | Битум маркалары | | | | МЕМСТ |
|--|-----------------------|---------------|--------------|-------------|----------|
| | БН 200/300 | БН 130/200 | БН 90/130 | БН 60/90 | |
| Иненің кір утерендігі, 0,1 мм: 25 ⁰ С-да 0 ⁰ С-да | 201-300 24 | 131-200 18 | 91-130 15 | 61-90 10 | 11501 |
| Жұмсарту температурасы, ⁰ С, төмен емес | 33 | 38 | 45 | 41 | 11507 |
| Созылғыштық, см, 25 ⁰ С-да 0 ⁰ С-дан кем емес | – – | 80 – | 80 – | 70 – | 11508 |
| Сынғыштық температурасы, 0 ⁰ С-дан жоғары емес | -14 | -12 | -10 | -6 | 11505 |
| Тұтану температурасы, 0 ⁰ С-дан кем емес | 220 | 230 | 230 | 240 | 4333 |
| Жұмсарту температурасының қыздырғаннан кейінгі өзгеруі, 0 ⁰ С-дан жоғары емес | 8 | 7 | 6 | 6 | 11506 |
| Пентрация индексі | -1,5ден +1,0-ге дейін | | | | 22245-90 |
| Суда еритін қосылыстардың массалық үлесі, % | 0,20 | 0,20 | 0,30 | 0,30 | 11510 |

Екінші фактор – ағымдағы баға жүйесі, өнім (битум) бағасы шикізат бағасынан (мұнай) 60-70%-ын құрайды, және битум сияқты жоғары тұтқырлы мен төмен құрғайтын өнімдермен технологиялық операцияларды жүргізу қиындығы. Нәтижесінде битум өндірісінің дамуы мен жаңаруы үшін әсер етпейтін жүйелер болып табылады: негізгі технологиялық жабдықтар битумды қондырғыларының физикалық және моральді тозуы.

Үшінші фактор – өңдеуге түсетін шикізат (мұнай) тың сапалық көрсеткіштері бақылаусызшашылады. Оның құрамының кішігірім тербелісі – ароматты және парфинді көмірсутектер құрамы, асфальтендер және басқа да компоненттер алынатын битумның сапасына айтарлықтай әсер етеді.

Шикізаттағы тұрақсыздық, технологиялық ерекшелігі вакуумдық эксплуатациядағы колонаның кері үлесі: температуралық режимнің және вакуум тереңдігінің өзгеруі, циркуляциянды суландырудың тербеліс саны және шикізатты жүктеу, контакты қондырғының эффективтілігінің жетіспеуі [3].

Битум және битумдық материалдар өндірісінің даму перспективісі мен жағдайларына жүргізілген талдау битум және битумдық материалдар өндірісінің замануи қамтамасыз етуінің үш негізгі бағытына назар аударуға негіз болды. Мұндай классификация жеткілікті түрде субъективті, өзіндік сипатына ие.

Бірінші бағыт қамтамасыз етуге қатысты шикізат сапасымен байланысты. Шикізат сапасының бұл мәселесі – жаңа емес. Оған субъективті

себептермен қоса объективті себептер де түптеді. Бәрінен бұрын, өндірісте сапалы тотыққан және қалдық битумдары өндірісі үшін арнайы шикізат (гудрон және мазут), яғни арнайы мұнай қажет.

ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

Зерттеу объектісі ретінде Ақтау битум зауытының жасанды жолмен синтезделген битумдары алынды. Талдау үшін Ақтау битум зауытының битум сынамалары алынды. Сынама екі агрегаттық түрде (I сынама – сұйық, II сынама – қатты) болды. Зертханалық жағдайда сынамалардың пенетрациясы, созылғыштық қасиеті, Морт сынғыштық температурасы, жұмсару және тұтану температурасы анықталды.

Битум сынамаларының пенетрациясы анықтау үшін «KOEHLER INC» автоматты пенетрометрi қолданылды [4].

Пенетрометрді көлденең бағыт орналастырып, дәлдігін тексереді. Ол үшін инені алып пенетрометрдің плунжеріне түсіреді. Содан соң плунжер мен төменгі бөлігі арасына өлшейтін стерженді ($40,00 \pm 0,05$), ($50,00 \pm 0,05$) және ($63,00 \pm 0,05$) орнатып, рейка арқылы инені түсіреді. Пенетрометр көрсеткіші өлшегіш стержень биіктігіне сәйкес келуі қажет. Автоматты релемен жабдықталған пенетрометрдің өшірілуі ($5,0 \pm 0,1$) сек және ($60,00 \pm 0,15$) сек аралығында болуын тексеру қажет. Температура және иненің ену тереңдігінің жағдайы 2-ші кестеде келтірілген.

2-кесте – Пенетрация температурасы мен иненің ену тереңдігі

| Сынау температурасы, °С | Иненің стержені массасы және қосымша жүк, г | Инені түсіру уақыты, с |
|-------------------------|---|------------------------|
| $0,0 \pm 0,1$ | $200,00 \pm 0,20$ | 60 |
| $4,0 \pm 0,1$ | $200,00 \pm 0,20$ | 60 |
| $25,0 \pm 0,1$ | $100,00 \pm 0,15$ | 5 |
| $50,0 \pm 0,1$ | $50,00 \pm 0,10$ | 5 |

Берілген ұстау уақытынан соң битумы бар табақшаны су моншасынан алып сыйымдылығы $0,5 \text{ дм}^3$ кем емес жалпақ табанды сумен толтырылған ыдысқа ауыстырады. Битум үстіндегі су биіктігі 10 мм ден төмен болмауы қажет және су температурасы сынау температурасына сәйкес келу керек.

Ыдысты пенетрометр үстеліне орнатып, инені битум бетіне түсіреді. Инені түсіру дұрыстығын сынама бетіне айна түсіру арқылы анықтайды.

Уақытты орнатып пенетрометр тетікшесін басып инені битум ерітіндісіне 5 с аралығында түсіріп, пенетрометр көрсеткішін жазып алады.

Егер пенетрометр жартылай автоматты болса шкаланы 0-ге келтіреді, әрі қарай механизм 5 с аралығында өздігінен қосылады.

Анықтауды битумның әр нүктесінде кем дегенде екі рет жүргізеді. Егер иненің енуі 200 бірліктен жоғары болса, кем дегенде үш инені қолданады. Сынау нәтижесі 3-ші кестеде келтірілген.

3-кесте – Битум сынамаларының пенетрациясы

| Сынама | Пенетрация, мм | | |
|--------|------------------------------|-------------|-----------------|
| | мәні | орташа мәні | техн. көрсеткіш |
| I | 6,4 6,2 6,5 6,0 | 6,4 | 6,0-9,0 |
| II | 18,2 18,4 18,3 18,2 | 18,2 | 12,0-18,0 |

Битумның созылғыштық қасиетін анықтау. Сынауға Normalab фирмасының дуктилометрi қолданылды [5]. Дуктилометр электронды реттегіші бар сандық дисплейі бар бір уақытта үш сынаманы 0,1 мм қадаммен 0-ден 99 мм/мин жылдамдықпен өлшеуге мүмкіндік береді. Максималды ұзындығы 150 см. Егер үлгілер дуктилометрде ұсталмаса, басқа ваннада, дуктилометрге ауыстырар алдында, оны сумен толтырады, сынақ температурасы бар, сондықтан, су штифті кем дегенде 25 мм қамтуы керек. Дуктилометрдегі су температурасы ($25 \pm 0,5$)°C, сынақ кезіндегі 25°C мен $0 + 0,5$ °C, 0°C дуктилометрмоторынкосып, битумның созылуын қарайды.

Сынақ кезінде 25°C мен 0°C созылу жылдамдығы 5 см/мин болуы қажет.

Ванна дуктилометр ортасында бөлімді орнату үшін 0 °C кезінде битум созылғыштығы анықтауға мүмкіндік береді. Талдау нәтижелері келесі 4-ші кестеде келтірілген.

4-кесте – Битумның созылғыштық көрсеткіші

| Сынама | Созылғыштық, см | |
|--------|--------------------------|-------------|
| | мәні | орташа мәні |
| I | 112 110 111 110 | 110 |
| II | 10 11 12 12 | 12 |

Битумның жұмсару температурасын анықтау. Сынаманы қоймалжың күйге 90°C-қа дейін 30 минут қыздырады. Арнайы дайындалған массасы 50 г сақиналарға құйып ауа температурасында салқындатады. Сақинадағы битумды аппараттың жоғарғы жағындағы пластиналарға қояды. Температурасын анықтау үшін термометрді аппараттың орналасқан платинаға бекітеді. Су моншасын плитқаға орналастырып ($5 \pm 0,5$)°C минутына көтерілетіндей

етіп моншаны қыздырады. Судың біркелкі жылуы үшін механикалық немесе қолдан жасалған араластырғышты қолданады. Шарды пинцет арқылы сақинаның ортасына қояды. Шарды орналастырған кезде суда ауаның пайда болуын болдырмау қажет.

Егер шар битумды бірден болса, анықтауды одан төмен температурада анықтайды. Нәтижелер қосымша есептеулерді қажет етпейді. Ал жұмсару температурасы ретінде мәннің арифметикалық орташасын алады. Талдау нәтижелері 5-ші кестеде келтірілген.

5-кесте – Битум сынамаларының жұмсару температурасы

| Сынама | Жұмсару температурасы, °C | |
|--------|---------------------------|-------------|
| | мәні | Орташа мәні |
| I | 40 | 41 |
| | 42 | |
| | 41 | |
| | 41 | |
| II | 15 | 16 |
| | 16 | |
| | 17 | |
| | 16 | |

Битумның тұтану температурасын анықтау. Тұтану температурасын ашық АСО-8 автоматты құрылғысында анықтайды. АСО-8 моделі битумның тұтану температурасын ашық Кливленд тигелінде анықтайтын TANAKA фирмасының автоматты аппараттарының бірі.

АСО-8 автоматты анализаторлардың сегізінші сатысына жатады. АСО-8 анализаторында тұтану температурасын Кливленд ашық тигелінде анықтау толығымен автоматтандырылған.

Тұтану температурасы ретінде ең алғашқы көк жалынның пайда болған кезін белгілеп, термометр көрсеткішін нәтиже ретіне алады. Егер түсініксіз жалын пайда болса жұмысты тағы бірнеше рет қайталайды. Сынау нәтижелері 6-шы кестеде келтірілген.

6-кесте – Битумның тұтану температурасы

| Сынама | Тұтану температурасы, °C | |
|--------|--------------------------|-------------|
| | мәні | орташа мәні |
| I | 220 | 223 |
| | 225 | |
| | 225 | |
| | 225 | |
| II | 195 | 198 |
| | 200 | |
| | 198 | |
| | 200 | |

Фраас бойынша битумның морт сынғыштық температурасын анықтау. Битумның сынғыштық температурасы Фраас бойынша ВРА-5 автоматты анализаторында анықталды. Битумның сынғыштық температурасы болат пластинаға жағылған битум қабатының бетінде сынамааны 1°С/мин жылдамдықпен суыту арқылы минутына бір рет жиілікте иілу кезіндегі саңылаудың пайда болуымен анықталады. Битумның морт сынғыштығын Фраас бойынша ВРА-5 автоматты анализаторында анықтау адам факторының әсерін азайтып, талдау уақытын қысқартып, нәтижелер дәлдігін жақсартады.

Битум сынамаларын қоймалжың күйге дейін 90°С-та 30 минуттай қыздырады. Құрамында судың болмауын және ауа көпіршіктері болмауын қадағалап отырып араластырады. Болат пластинкаларға (0,40±0,01) г массадай битум сынамасын жағады. Битум өлшендісі бар пластинкаларды плитканың жоғарғы бөлігіне балқыту үшін орналастырады да төменгі бөлігінен қыздырады. Пластинкаларды 1 айн/с жылдамдықпен бұрандамен айналдыра отырып иілте түзеді, содан соң кері бағытта пластина бастапқы бағытына келгенше айналдырады, иілудің барлық уақыты 20-24 с.

7-кесте – Битумның морт сынғыштық температурасы

| Сынама | Морт сынғыштық температурасы, °С | |
|--------|----------------------------------|-------------|
| | мәні | орташа мәні |
| I | -10 -9 -8 -10 | -9,3 |
| II | -15 -14 -13 -15 | -14,3 |

Сынауға тек битум сынамасы жағылған пластинаны дайындау қажет. Талдау нәтижелері 7-ші кестеде келтірілген.

Қорытынды. Мұнай битумдары – мұнай өндеудегі маңызды өнімдердің бірі, жол құрылысында, ғимараттарда, гидроқұрылыста және басқа да объектілерде кең қолданылады. Битумдар көмірсутектерден және олардың туындыларынан тұратын қатты және сұйық органикалық заттар [6]. Мұнайдың жоғары молекулалық қалдықтарының, гудронның және крекинг қалдықтарының ауадағы оттегімен тотығуы нәтижесінде тұтқырлығы жоғары, қатты заттар, яғни мұнай битумдары алынады.

Осыған байлынысты жұмыста Ақтау битум зауытының жасанды жолмен синтезделген битумдары алынды. Сынамалар екі агрегаттық түрде (I сынама – сұйық, II сынама – қатты) болды. Зертханалық жағдайында сынамалардың пенетрациясы, созылғыштық қасиеті, Морт сынғыштық температурасы, жұмсару және тұтану температуралары анықталды. Жүргізілген зерттеу нәтижелері техникалық шарттармен салыстырылды.

ЭДЕБИЕТ

[1] Грушко И.М., Королев И.В., Борщ И.М., Мищенко Г.М. Дорожно-строительные материалы. – М.: Транспорт, 2002. – 383 с.

[2] Мозговой В.В. Прогрессивные технологии капитального ремонта дорожных одежд / Дорожная техника. Каталог-справочник. – 2007. – С. 126-139.

[3] Bibette J., Leal-Calderon F., Schmitt V., Poulin P. Emulsion Science. Basic Principles. An Overview. – S. Springer Tracts in modern physics. – 2002. – Vol. 181. – 140 p.

[4] ГОСТ Р 52128-2003. Эмульсии битумные дорожные прямые. Технические условия / Союздорнии, Росдорнии: Введ. 01.10.2003: Взамен ГОСТ 18659-81. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 18 с.

[5] ГОСТ 18659-81. Эмульсии битумные дорожные. Технические условия. – Введ. 01.01.82: Взамен ГОСТ 18659-73. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 12 с.

REFERENCES

[1] Grushko I.M., Korolev I.V., Borshch I.M., Mishchenko G.M. Dorozhno-stroitel'nye materialy. M.: Transport, 2002. 383 p.

[2] Mozgovoj V.V. Progressivnyye tekhnologii kapital'nogo remonta dorozhnyh odezhd / Dorozhnaya tekhnika. Katalog-spravochnik. 2007. P. 126-139.

[3] Bibette J., Leal-Calderon F., Schmitt V., Poulin P. Emulsion Science. Basic Principles. An Overview // S. Springer Tracts in modern physics. 2002. Vol. 181. 140 p.

[4] GOST R 52128-2003. Emul'sii bitumnye dorozhnye pryamye. Tekhnicheskie usloviya / Soyuzdornii, Rosdornii: Vved. 01.10.2003: Vzamen GOST 18659-81. M.: IPK Izd-vo standartov, 2003. 18 p.

[5] GOST 18659-81. Emul'sii bitumnye dorozhnye. Tekhnicheskie usloviya. – Vved. 01.01.82: Vzamen GOST 18659-73. M.: Izd-vo standartov, 1981. 12 p.

Резюме

С. С. Сатаева, К. А. Нариков

ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ БИТУМОВ
АКТАУСКОГО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

Практика эксплуатации автомобильных дорог РК показывает, что долговечность асфальтобетонных покрытий на них значительно ниже нормативных сроков. Поэтому поддержание автомобильных дорог в состоянии, соответствующем требованиям транспортных потоков, невозможно без применения новых, прогрессивных материалов и технологий. Основным фактором, влияющим на резкое снижение сроков службы дорожных покрытий, является применение в асфальтобетонных смесях, в качестве вяжущего, битума низкого качества, так как микротрещины развиваются преимущественно в его пленке.

В статье рассмотрены искусственно синтезированные битумы Актауского битумного завода: изучены следующие показатели нефтяного битума: пенетрация, свойства растяжимости, температура хрупкости, температура размягчения и воспламенения. Доказано, что полученные результаты соответствуют техническим условиям.

Ключевые слова: нефтяные битумы, пенетрация, растяжимость, температура хрупкости, температура размягчения и воспламенения.

Summary

S. S. Satayeva, K. A. Narikov

MAIN INDICATORS OF BITUMENS OF THE AKTAU REFINERY PLANT

The practice of operating highways in the Republic of Kazakhstan shows that the durability of asphalt concrete pavements on them is much lower than the standard terms. Therefore, the maintenance of highways in a condition that meets the requirements of traffic flows is impossible without the use of new, progressive materials and technologies. The main factor affecting a sharp decrease in the service life of road surfaces is the use of low-quality bitumen in asphalt-concrete mixtures as a binder, since microcracks develop mainly in its film.

The article deals with artificially synthesized bitumens of the Aktau bitumen plant: The following indicators of petroleum bitumen were studied: penetration, extensibility properties, brittleness temperature, softening and ignition temperature. It has been proven that the results obtained correspond to the technical specifications.

Keywords: petroleum bitumen, penetration, extensibility, brittleness temperature, softening and ignition temperature.

Information about authors:

| | |
|---|---|
| <i>Satayeva Safura Sanievna</i> | Doctor Ph.D., Assoc Professor. «West-Kazakhstan agrarian-technical university named after Zhangir Khan», high school «Oil, gas and chemical engineering», Uralsk, The Republic of Kazakhstan; sataeva_safura@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-2397-9069 |
| <i>Narikov Kanat Amangeldievich</i> | Candidate of technical sciences. West-Kazakhstan agrarian-technical university named after Zhangir Khan», high school «Oil, gas and chemical engineering», Uralsk, The Republic of Kazakhstan; knarik1969@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-6459-140X |

УДК 541.132/.132.4:541.49

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ^{1,}, Р. Г. КОНДАУРОВ¹, А. М. ИМАНФАЗЫ¹, Х. ХИМЭРСЭН²*¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан;²Казахский национальный педагогический университет им. Абая,

Алматы, Республика Казахстан.

*E-mail: jumadilov@mail.ru

ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И 4-ВИНИЛПИРИДИНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Аннотация. Синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) на основе метакриловой кислоты (МАК) и 4-винилпиридина(4ВП) двух видов (различие видов основано на применении этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА) и диэтиленгликольдиметакрилата (ДЭГДМА) в качестве сшивающего агента). В качестве шаблонов при синтезе применялись соли церия, празеодима, неодима, самария и европия. Также синтезированы контрольные образцы полимеров с молекулярными отпечатками (образцы, синтезированные точно таким же способом, но без шаблонов). Изучено электрохимическое и конформационное поведение синтезированных структур в водной среде. Полимеры с молекулярными отпечатками слабо подвергаются набуханию, ионизации вследствие плотной сшивки, при этом необходимо отметить, что высокая степень сшивки приводит к высокой механической прочности макромолекулярных структур. Сравнение измеряемых параметров (удельная электропроводность, рН) полимеров с молекулярными отпечатками, содержащих шаблон, с контрольными образцами ПМО указывают на наличие полостей, комплементарных к шаблону (ион редкоземельного металла), примененному при их синтезе. В присутствии ПМО, синтезированных в присутствии ЭГДМА (ПМО-1), отмечаются более высокие значения удельной электропроводности и рН по сравнению с ПМО, синтезированных в присутствии ДЭГДМА (ПМО-2) вследствие менее плотной сшивки.

Ключевые слова: полимеры с молекулярными отпечатками, метакриловая кислота, 4-винилпиридин, шаблон, редкоземельные металлы.

Введение. Полимер с молекулярными отпечатками (ПМО) представляет собой полимер, который был обработан с использованием специальной техники молекулярного импринтинга, из-за чего появляются полости в полимерной матрице со сродством к выбранному "шаблону" молекулы [1]. Этот процесс обычно включает в себя инициирование полимеризации мономеров

в присутствии молекулы-шаблона, которая извлекается впоследствии, таким образом оставляя взаимодополняющие полости. Такие полимеры обладают сродством к исходной молекуле и могут быть использованы в следующих областях: химическое разделение, катализ, молекулярные сенсоры и т.д.

Как известно, одним из основных требований, предъявляемых к сорбционным материалам, используемым для аналитических целей, является их высокая селективность. Как правило, данная задача решается путем формирования в полимере функциональных групп, обладающих селективностью подобно ионообменным смолам, либо, в случае иммуносорбентов, введением в состав полимера антител. Однако синтез таких полимеров является, как правило, дорогостоящим, а в ряде случаев невозможно подобрать соответствующие функциональные группы или антитела для эффективной сорбции заданного вещества. Одним из вариантов эффективных решений может быть создание высокоселективных сорбентов на основе полимерных систем, «структурно настраиваемых» на целевой сорбат на наноуровне. Типичным примером таких систем являются ПМО [2].

Молекулярный импринтинг, по сути, является искусственным крошечным «замком» для конкретной молекулы, которая служит в качестве миниатюрного «ключа» [3]. Подобно макромолекулярным рецепторам, полимер с молекулярными отпечатками захватывает конкретные химические вещества. Многочисленные биологические процессы от зондирования запахов до передачи сигналов между нервными и мышечными клетками основаны на подобной комбинации «замок-ключ». На протяжении многих десятилетий ученые пытались понять природу данных взаимодействий, часто напоминая при этом «взломщика», который пытается найти нужный ключ, соответствующий конкретным рецепторам. В настоящее время молекулярный импринтинг позволяет многим ученым самим создавать «замки» для определенных молекул. Они обрабатывают материал для создания конкретных полостей, которые по размеру, форме и функциональным группам, соответствуют целевой молекуле. Следует отметить, что одним из самых больших преимуществ искусственных рецепторов над естественными является свобода молекулярного дизайна. Их рамки никогда не ограничиваются белками, также различные скелеты (например, углеродные цепи и конденсированные ароматические кольца) могут быть использованы. Таким образом, устойчивость, гибкость и другие свойства могут быть свободно изменены в широких пределах в зависимости от необходимости. Даже функциональные группы, которые не встречаются в природе, могут быть использованы в этих техногенных соединениях. Кроме того, при необходимости, активность подобных структур в ответ к внешним воздействиям (фото-облучения, изменения pH, электрическое или магнитное поле) может быть предоставлена с использованием соответствующих функциональных групп. Спектр функций искусственных полимеров с молекулярными отпечатками значительно шире, чем у естественных аналогов.

Одним из основных требований, предъявляемых к сорбционным материалам, используемым для аналитических целей, является их высокая селективность. Как правило, данная задача решается путем формирования в полимере функциональных групп, обладающих избирательной сорбцией по отношению к определенным веществам, например, в случае иммуносорбентов, введением в состав полимера антител. Однако синтез таких полимеров является, как правило, дорогостоящим из-за сложностей, связанных с подбором соответствующих функциональных групп или антител для эффективной сорбции заданного вещества. Одним из вариантов эффективных решений может быть создание высокоселективных сорбентов на основе полимерных систем, «структурно настраиваемых» на целевой сорбат на наноуровне. К таким системам можно отнести полимеры с «молекулярными отпечатками», получаемые методом молекулярного импринтинга.

Молекулярный импринтинг является достаточно эффективной методикой для включения специфического распознавания шаблона анализируемого объекта в полимеры. Молекулярные характеристики распознавания этих полимеров напрямую зависят от комплементарного размера, формы объектов связывания, сообщаемого полимерам молекулами шаблона. В понятие комплементарности входит соответствие отпечатка шаблону как по размеру и форме, так и по наличию в отпечатке дополняющих функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами молекулы – шаблона. В основе селективности ПМО лежит молекулярное распознавание.

Молекулярное распознавание представляет собой избирательное связывание между двумя или более молекулами за счет нековалентных взаимодействий.

Молекулярное распознавание – одно из основных понятий супрамолекулярной химии. От обычного связывания между молекулами оно отличается селективностью. Молекулярное распознавание основано на наличии у одной молекулы (рецептора, или «хозяина») участка (области) избирательного связывания с другой молекулой (лигандом, или «гостем»). Для этого «хозяин» и «гость» должны проявлять комплементарность, то есть структурно и энергетически соответствовать друг другу.

Термин «молекулярное распознавание» обозначает специфичное взаимодействие между двумя или более молекулами путем образования нековалентных связей таких, как водородные связи, образования координационных связей с ионами металлов, гидрофобные силы, ван-дер-Ваальсовские взаимодействия, π - π взаимодействия, галогеновые связи, электростатические и электромагнитные эффекты. В дополнение к этим прямым взаимодействиям также растворитель может играть доминирующую косвенную роль в управлении молекулярным распознаванием в растворе. «Хозяин» и «гость», участвующие в молекулярном распознавании, демонстрируют молекулярную комплементарность.

Молекулярное распознавание предполагает накопление и хранение (на молекулярном уровне) и считывание (на супрамолекулярном уровне) информации. Именно поэтому оно играет важную роль в биологических системах.

Последние исследования показали, что элементы молекулярного распознавания могут быть синтетически произведены в наномасштабном режиме [4], обходя при этом потребность во встречающихся в природе элементах молекулярного распознавания для разработки чувствительных инструментов для малых молекул. Биомиметические полимеры, такие как пептоиды, могут быть использованы для распознавания более крупных биологических мишеней (белки) [5]. Конъюгация полимеров с синтетическими флуоресцентными наноматериалами может генерировать синтетические макромолекулярные структуры, служащие синтетическими антителами для распознавания и обнаружения оптических белков.

Химики продемонстрировали, что искусственные супрамолекулярные системы могут быть спроектированы и сконструированы с молекулярным распознаванием. Одним из самых ранних примеров такой системы являются краун-эфиры, которые способны избирательно связывать специфические катионы. Однако с тех пор было создано несколько искусственных систем [6-7].

Молекулярное распознавание можно подразделить на статическое молекулярное распознавание и динамическое молекулярное распознавание. Статическое молекулярное распознавание сравнивается с взаимодействием между ключом и замочной скважиной. Это реакция комплексообразования типа 1:1 между «молекулой-хозяином» и «молекулой-гостем» для образования комплекса «хозяин-гость». Для достижения расширенного статического молекулярного распознавания необходимо синтезировать области распознавания, которые являются специфичными для гостевых молекул.

В случае динамического молекулярного распознавания связывание первого «гостя» с первой областью связывания «хозяина» влияет на константу ассоциации второго «гостя» со второй областью связывания «хозяина» [8]. В случае положительных аллостерических систем связывание первого «гостя» увеличивает константу ассоциации второго «гостя». В то время как для отрицательных аллостерических систем связывание первого «гостя» уменьшает константу ассоциации второго «гостя». Динамический характер такого типа молекулярного распознавания особенно важен, поскольку он обеспечивает механизм регулирования связывания в биологических системах. Динамическое распознавание молекул может усилить способность различать несколько конкурирующих целей посредством механизма коррекционной корректуры. Динамическое распознавание молекул также изучается для применения в высокофункциональных химических датчиках и молекулярных устройствах.

На рисунке 1 представлено сравнение статического молекулярного распознавания и динамического молекулярного распознавания.

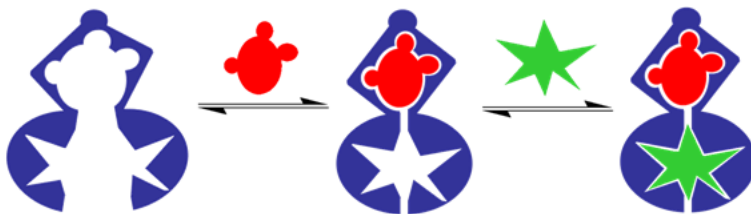
Статическое:**Динамическое:**

Рисунок 1 – Статическое и динамическое молекулярное распознавание

В недавних исследованиях, основанных на молекулярных представлениях и константах соблюдения, молекулярное распознавание определено как явление организации. Сложности, связанные с молекулярным распознаванием, заключаются в том, что даже для небольших молекул, таких как углеводы, процесс распознавания не может быть предсказан или разработан даже при условии, что сила каждой отдельной водородной связи точно известна [9]. Однако, как заключил Мобли с коллегами [10], точное предсказание событий молекулярного распознавания должно выходить за рамки статического моментального снимка одного кадра между «гостем» и «хозяином». Энтропии являются ключевыми факторами связывания термодинамики и должны учитываться для более точного прогнозирования процесса молекулярного распознавания. Энтропии не наблюдаются в одиночных связанных структурах (статический снимок).

Таким образом, способность полимеров с молекулярными отпечатками к распознаванию базируется на соответствии формы отпечатков и специфических функциональных групп внутри них молекулам-шаблонам. Специальные связывающие свойства ПМО следует отнести к особым взаимодействиям между шаблоном и функциональными группами в полимерной цепи, поэтому выбор мономеров является наиболее важной целью для получения высокоэффективных материалов с отпечатками.

Синтетические полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) получаются в результате молекулярного импринтинга – сополимеризации функционального и сшивающего мономеров в присутствии молекул-шаблонов. Можно ожидать, что синтезированный материал будет обладать высокой специфичностью по отношению к молекулам шаблона или близких к нему по строению соединений. Подобную специфичность в природе проявляют анти-

тела, поэтому материалы, полученные методом молекулярного импринтинга, часто называют имитаторами антител («antibodymimics»).

На рисунке 2 представлен процесс получения полимера с молекулярными отпечатками. Как видно, вначале происходит образование предполимеризационного комплекса между функциональными мономерами и шаблоном, после чего следует процесс образования полимерной матрицы, содержащей в своей структуре молекулы шаблона и завершающим этапом является удаление молекулярного шаблона из полимерной матрицы и образование полостей, комплементарных шаблонной молекуле.

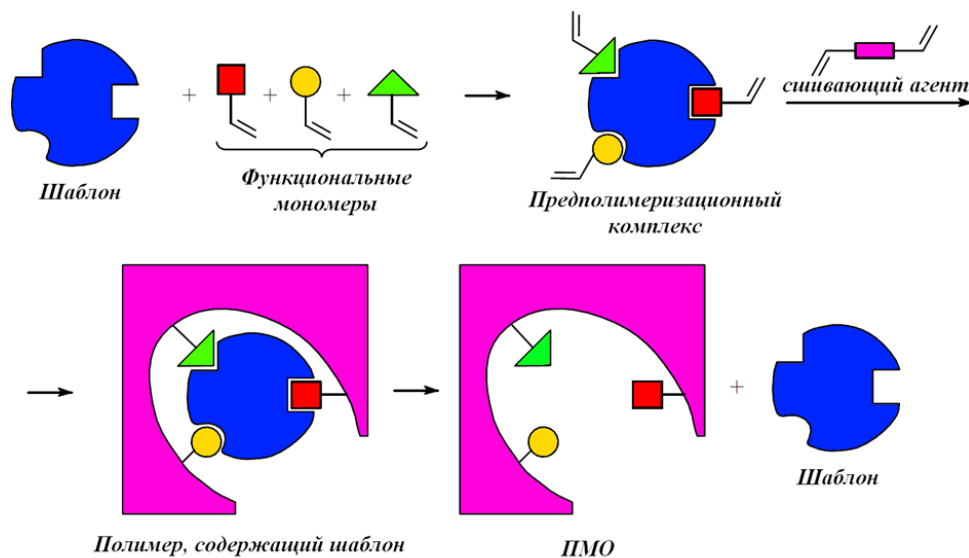


Рисунок 2 – Синтез полимерных материалов с отпечатками

В настоящее время для синтеза полимеров с молекулярными отпечатками наиболее широко используется метод полимеризации в массе [11-13]. Стандартная методика получения ПМО этим способом включает несколько стадий:

1. Приготовление реакционной смеси. Шаблон добавляется к полимеризационной смеси, которая содержит функциональный мономер и сшивающий агент, а также инициатор полимеризации и необходимый для образования пор растворитель. В работах [14-18] анализировался выбор соотношения шаблон : функциональный мономер : сшивающий мономер, обеспечивающего необходимые свойства ПМО. Как правило, функциональный мономер берется в четырех- и более кратном избытке по отношению к шаблону [16, 17], количество сшивающего компонента в реакционной среде максимально и достигает 70–90% [18]. Стандартное объемное соотношение мономер : пороженный растворитель составляет 3:4. Хотя полярные растворители (хлороформ, дихлорметан) и характеризуются большой способностью к

порообразованию, для нековалентного импринтинга предпочтительны такие менее полярные растворители, как бензол, толуол или ацетонитрил, обеспечивающие прочность нековалентных связей [17]. Растворители, диссоциирующие с отщеплением протонов, затрудняют полимеризацию и дестабилизируют водородные связи. Поэтому применение, например, воды или метанола в качестве растворителей при получении ПМО нежелательно.

2. Реакция полимеризации. Полимеризация может инициироваться либо нагреванием реакционной смеси до 50–60°C, либо ультрафиолетовым облучением. Второй вариант предпочтительнее для нековалентного импринтинга, поскольку сила водородных и ионных взаимодействий мономера с молекулами шаблона с ростом температуры снижается [11]. ПМО обычно синтезируют методом свободнорадикальной полимеризации, широко применяемым для крупнотоннажного производства пластмасс. Этот выбор обусловлен возможностью конверсии различных виниловых мономеров (этилена, стирола, метилметакрилата и многих других), относительно мягкими условиями реакции, отсутствием специальных требований к чистоте реагентов, а также дешевой коммерчески доступных мономеров, содержащих различные функциональные группы.

Механизм радикальной полимеризации подробно описан в работе [19]. Реакция состоит из трех стадий – инициации, роста полимерных цепей и терминации. Стадия роста цепей обычно гораздо быстрее, чем инициация; от начала роста новой полимерной цепочки до образования высокомолекулярного полимера и последующей терминации проходит всего несколько секунд. Это означает, что высокомолекулярный продукт присутствует в реакционной смеси даже тогда, когда израсходованное количество мономера минимально. Источниками свободных радикалов для полимеризации могут служить разнообразные инициаторы.

3. Получение полимерных частиц. Поскольку ПМО чаще всего используются в виде порошка частиц микронного размера, образовавшийся жесткий пористый полимерный монолит механически размалывают с получением неоднородных частиц. Гомогенизация по размеру осуществляется путем многократного просеивания через сита с определенным диаметром пор и последующей седиментации. Потери полимерного материала в ходе этих процедур могут составлять 50% и выше [20].

4. Отмывка полимера. Заключительный этап получения ПМО – освобождение молекулярных отпечатков от шаблона. Способ удаления шаблона зависит от природы его связи с мономером. При ковалентном импринтинге проводится химическое разрушение связей, при нековалентном – многократная экстракция смесью органических растворителей (как правило, последовательно метанол: уксусная кислота, метанол). Высушенные под вакуумом частицы хранятся длительное время без ущерба для физико-химических и прикладных свойств.

Большинство разработок в производстве ПМО в течение последнего десятилетия предстают в форме новых методов полимеризации в попытке

контролировать расположение мономеров и, следовательно, структуру полимеров. Однако среди проводимых исследований очень мало успехов в эффективном удалении шаблона из ПМО после полимеризации. Из-за этого пренебрежения процесс удаления шаблонов в настоящее время является наименее экономичным и наиболее трудоемким процессом в производстве ПМО. Кроме того, для возможности полноценного использования возможностей ПМО в аналитических и биотехнологических приложениях, необходим эффективный процесс удаления шаблона. Основные трудности удаления шаблона представлены на рисунке 3.

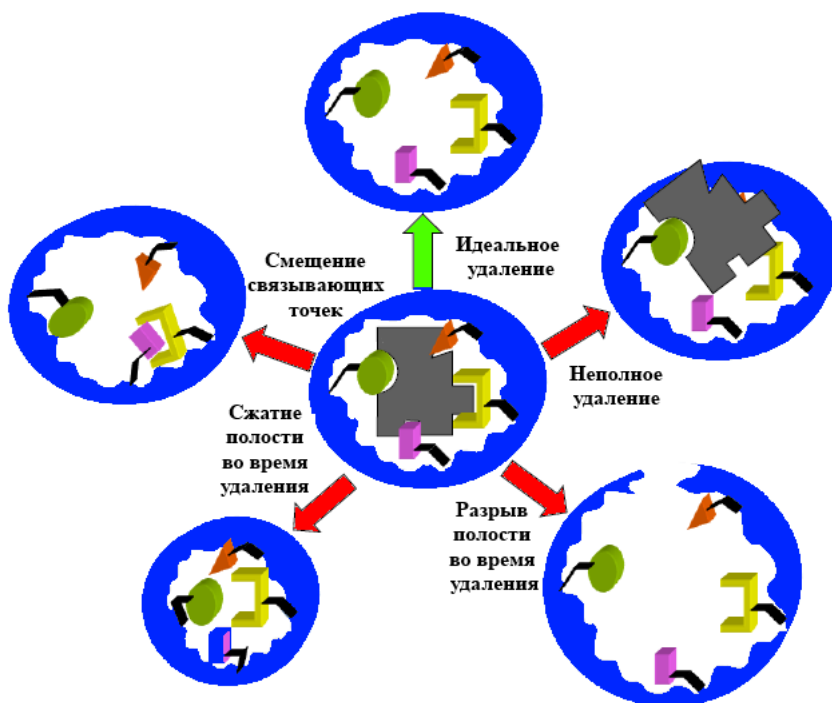


Рисунок 3 – Возможные трудности при удалении шаблона

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Для измерения удельной электропроводности был использован кондуктометр Эксперт-002 (РФ), рН растворов определяли на рН-метре Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария). Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания (α) определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZUAY220 (Япония).

Материалы. Полимеры с молекулярными отпечатками были синтезированы методом суспензионной полимеризации. В качестве шаблонов были

выбраны нитраты церия, празеодима, неодима, самария, европия (в рамках выполнения НИР не предполагается проведение опытов с прометием поскольку в природе данный металл встречается в виде радиоактивных изотопов). В качестве функциональных мономеров были выбраны метакриловая кислота (МАК) и 4-винилпиридин (4ВП), сшивающий агент – этиленгликоль диметакрилат (ЭГДМА) и диэтиленгликольдиметакрилат (ДЭГДМА), в качестве инициатора был применен азобисизобутиронитрил (АИБН), в качестве стабилизатора была использована гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), толуол был выбран в качестве порообразователя. В качестве среды для полимеризации была применена деионизованная вода. Состав реакционной смеси выглядит следующим образом: ион металла ($Ce^{3+}/Pr^{3+}/Nd^{3+}/Sm^{3+}/Eu^{3+}$):МАК:4ВП:ЭГДМА/ДЭГДМА=1:2:2:8. Реакция полимеризации проводилась в 500 мл трехгорлой круглодонной колбе (реактор) с механической мешалкой. Компоненты добавлялись в реактор в следующей последовательности: МАК, 4ВП, соль металла, ЭГДМА, 13 мл толуола, ГЭЦ в количестве 3,5% от количества мономерной системы (МАК+4ВП). Скорость перемешивания – 230 оборотов в минуту. Реакция проводилась в течении 20 минут при комнатной температуре, затем на протяжении 6,5 часов при 75°C в токе азота. После полимеризации получившиеся частицы ПМО-1 и ПМО-2 (при синтезе ПМО-1 применялся ЭГДМА, при синтезе ПМО-2 применялся ДЭГДМА) были тщательно промыты деионизованной водой и ацетоном для удаления примесей и остатков непрореагировавших мономеров. Получившиеся гранулы были подвергнуты вакуумной сушке на протяжении 24 часов. Для удаления шаблона была использована 1М азотная кислота при перемешивании на протяжении 1 часа. Для полного удаления металлов цикл промывки был повторен 30 раз, после чего ПМО были промыты деионизованной водой и подвергнуты сушке в вакууме на протяжении 24 часов. Для контроля селективности ПМО-1 и ПМО-2 были синтезированы контрольные образцы кПМО-1 и кПМО-2, отличающиеся только тем, что при их синтезе не добавляется шаблон.

Эксперимент. Эксперименты проведены при комнатной температуре. Изучение исходных электрохимических свойств индивидуальных полимерных гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП; интергелевых систем на их основе; полимеров с молекулярными отпечатками проводилось следующим образом:

1. Расчетное количество каждой макромолекулярной структуры (редкоземельные полимерные гидрогели; полимеры с молекулярными отпечатками) в сухом виде помещалось в стеклянный стакан. В случае интергелевых систем расчетное количество каждого гидрогеля в сухом виде помещалось в специальный стеклянный фильтр, поры которого проницаемы для низкомолекулярных ионов, но непроницаемы для дисперсии гидрогелей (поликислоты помещались в один фильтр; полиоснования – в другой – так и достигалось дистанционное взаимодействие).

2. На протяжении 2 сут проводилось измерение электрохимических свойств (удельная электропроводность, рН) водных растворов и массы образцов полимерных образцов гидрогелей. Измерение электропроводности и рН было проведено в отсутствие гидрогелей в водной среде. Степень набухания была рассчитана по формуле:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

где m_1 – вес сухого гидрогеля; m_2 – вес набухшего гидрогеля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В таблицах 1, 2 представлены значения удельной электропроводности воды в присутствии макромолекулярных структур ПМО-1 и ПМО-2. Со временем электропроводность возрастает со временем. Слабая ионизация макромолекул является результатом плотной сшивки в структурах ПМО-1 и ПМО-2. Необходимо отметить, что более плотная сшивка получается в случае использования ДЭГДМА в качестве сшивающего агента – об этом свидетельствует тот факт, что электропроводность воды в присутствии структуры кПМО-2 ниже более чем на 25% по сравнению с кПМО-1. Подобная тенденция с более низкой степенью ионизации наблюдается и в случае со структурами ПМО-2(Ce), ПМО-2(Pr), ПМО-2(Nd), ПМО-2(Sm), ПМО-2(Eu) при сравнении значений электропроводности с присутствием структур ПМО-1(Ce), ПМО-1(Pr), ПМО-1(Nd), ПМО-1(Sm), ПМО-1(Eu) в водной среде. Рост удельной электропроводности воды со временем связан как с ионизацией структур ПМО-1 и ПМО-2, так и с диссоциацией воды на ионы водорода и гидроксил ионы.

Таблица 1 – Удельная электропроводность воды в присутствии структур ПМО-1

| τ, ч | χ, мкСм/см | | | | | |
|---------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | кПМО-1 | ПМО-1(Ce) | ПМО-1(Pr) | ПМО-1(Nd) | ПМО-1(Sm) | ПМО-1(Eu) |
| 0 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| 0,5 | 1,55 | 0,70 | 0,56 | 0,20 | 0,16 | 0,07 |
| 1 | 1,51 | 0,69 | 0,55 | 0,20 | 0,15 | 0,07 |
| 2 | 1,74 | 0,79 | 0,63 | 0,23 | 0,18 | 0,08 |
| 6 | 3,49 | 1,59 | 1,27 | 0,46 | 0,36 | 0,17 |
| 24 | 4,08 | 1,85 | 1,48 | 0,53 | 0,41 | 0,19 |
| 48 | 4,30 | 1,95 | 1,56 | 0,56 | 0,44 | 0,20 |

Таблица 2 – Удельная электропроводность воды в присутствии структур ПМО-2

| τ , ч | χ , мкСм/см | | | | | |
|---------------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | кПМО-2 | ПМО-2(Ce) | ПМО-2(Pr) | ПМО-2(Nd) | ПМО-2(Sm) | ПМО-2(Eu) |
| 0 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| 0,5 | 1,12 | 0,56 | 0,45 | 0,16 | 0,13 | 0,06 |
| 1 | 1,10 | 0,55 | 0,44 | 0,16 | 0,12 | 0,06 |
| 2 | 1,26 | 0,63 | 0,51 | 0,18 | 0,14 | 0,07 |
| 6 | 2,54 | 1,27 | 1,02 | 0,37 | 0,28 | 0,13 |
| 24 | 2,96 | 1,48 | 1,19 | 0,43 | 0,33 | 0,15 |
| 48 | 3,12 | 1,56 | 1,25 | 0,45 | 0,35 | 0,16 |

В таблицах 3, 4 представлены значения pH воды в присутствии макромолекулярных структур ПМО-1 и ПМО-2. Получены данные по концентрации ионов водорода в водной среде подтверждают гипотезу о том, что в случае структур ПМО-1 (как и контрольного образца, так и полимеров с шаблоном металла) степень ионизации выше чем в случае со структурой ПМО-2 вследствие меньшей плотности шивки. Значения pH воды в присутствии кПМО-1 выше на 15% по сравнению с кПМО-2, это явление указывает на то, что происходит более интенсивная ионизация структуры с молекулярными отпечатками, при синтезе которой использовался ЭГДМА в качестве сшивающего агента. Говоря иначе, происходит ионизация структуры за счет ассоциации протонов, образовавшихся при диссоциации молекул воды. Этим присоединением и обусловлено снижение значений pH водной среды.

Таблица 3 – pH воды в присутствии структур ПМО-1

| τ , ч | pH | | | | | |
|---------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | кПМО-1 | ПМО-1(Ce) | ПМО-1(Pr) | ПМО-1(Nd) | ПМО-1(Sm) | ПМО-1(Eu) |
| 0 | 5,55 | 5,55 | 5,55 | 5,55 | 5,55 | 5,55 |
| 0,5 | 5,49 | 4,95 | 4,97 | 4,98 | 5,00 | 5,03 |
| 1 | 5,39 | 4,87 | 4,88 | 4,90 | 4,92 | 4,95 |
| 2 | 5,30 | 4,79 | 4,80 | 4,82 | 4,83 | 4,86 |
| 6 | 5,22 | 4,71 | 4,73 | 4,74 | 4,76 | 4,79 |
| 24 | 5,14 | 4,64 | 4,65 | 4,67 | 4,68 | 4,72 |
| 48 | 5,09 | 4,60 | 4,61 | 4,63 | 4,64 | 4,67 |

Таблица 4 – pH воды в присутствии структур ПМО-2

| τ, ч | pH | | | | | |
|---------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | κПМО-2 | ПМО-2(Ce) | ПМО-2(Pr) | ПМО-2(Nd) | ПМО-2(Sm) | ПМО-2(Eu) |
| 0 | 5,55 | 5,55 | 5,55 | 5,55 | 5,55 | 5,55 |
| 0,5 | 5,36 | 5,40 | 5,41 | 5,43 | 5,45 | 5,49 |
| 1 | 5,11 | 5,15 | 5,16 | 5,18 | 5,20 | 5,23 |
| 2 | 4,91 | 4,95 | 4,97 | 4,98 | 5,00 | 5,03 |
| 6 | 4,54 | 4,58 | 4,59 | 4,61 | 4,62 | 4,65 |
| 24 | 4,52 | 4,56 | 4,57 | 4,59 | 4,60 | 4,63 |
| 48 | 4,33 | 4,36 | 4,37 | 4,39 | 4,40 | 4,43 |

В таблицах 5, 6 представлены значения степени набухания структур κПМО-1 и κПМО-2, а также их производных (ПМО-1(Ce), ПМО-1(Pr), ПМО-1(Nd), ПМО-1(Sm), ПМО-1(Eu), ПМО-2(Ce), ПМО-2(Pr), ПМО-2(Nd), ПМО-2(Sm), ПМО-2(Eu)). Со временем происходит поглощение достаточно малых количеств воды, о чем свидетельствуют низкие значения степени набухания.

Таблица 5 – Степень набухания структур ПМО-1 в водной среде

| τ, ч | α, г/г | | | | | |
|---------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | κПМО-1 | ПМО-1(Ce) | ПМО-1(Pr) | ПМО-1(Nd) | ПМО-1(Sm) | ПМО-1(Eu) |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,5 | 0,23 | 0,07 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,05 |
| 1 | 0,36 | 0,11 | 0,10 | 0,09 | 0,08 | 0,08 |
| 2 | 0,44 | 0,13 | 0,12 | 0,11 | 0,10 | 0,09 |
| 6 | 0,49 | 0,15 | 0,13 | 0,12 | 0,11 | 0,10 |
| 24 | 0,65 | 0,20 | 0,18 | 0,16 | 0,15 | 0,14 |
| 48 | 0,71 | 0,21 | 0,19 | 0,17 | 0,16 | 0,15 |

Таблица 6 – Степень набухания структур ПМО-2 в водной среде

| τ, ч | α, г/г | | | | | |
|---------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | κПМО-2 | ПМО-2(Ce) | ПМО-2(Pr) | ПМО-2(Nd) | ПМО-2(Sm) | ПМО-2(Eu) |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,5 | 0,18 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| 1 | 0,29 | 0,09 | 0,08 | 0,07 | 0,07 | 0,06 |
| 2 | 0,35 | 0,11 | 0,10 | 0,08 | 0,08 | 0,07 |
| 6 | 0,39 | 0,12 | 0,11 | 0,09 | 0,09 | 0,08 |
| 24 | 0,52 | 0,16 | 0,14 | 0,12 | 0,12 | 0,11 |
| 48 | 0,57 | 0,17 | 0,15 | 0,14 | 0,13 | 0,12 |

Высокая плотность сшивки приводит к существенному улучшению физико-механических свойств, однако практически полностью теряется возможность изменять конформацию макромолекул в процессе их ионизации. Как отмечалось выше, структура ПМО-2 и ее производные имеют более плотную сшивку, вследствие чего значения степени набухания в этом случае ниже по сравнению со структурой ПМО-1 и ее производными.

Полученные результаты изучения свойств синтезированных ПМО (таблицы 5, 6) указывают на то, что синтезированные структуры ПМО-1 и ПМО-2 действительно имеют полости, комплементарные к шаблону (ион редкоземельного металла), примененному при их синтезе. Об этом свидетельствуют более низкие значения удельной электропроводности, рН и степени набухания структур ПМО с шаблоном при сравнении с контрольным образцом.

Заключение. Полимеры с молекулярными отпечатками обладают высокой механической прочностью благодаря высокой степени сшивки, при этом они слабо подвергаются набуханию, ионизации. Более низкие значения удельной электропроводности, рН и степени набухания структур ПМО с шаблоном при сравнении с контрольным образцом свидетельствуют о наличии полостей, комплементарных к шаблону (ион редкоземельного металла), примененному при их синтезе.

Данная работа выполнена в рамках финансирования грантовых исследований КН МОН РК (проект AP08856668).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Молекулярноимпринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе // *Успехи биологической химии.* – 2006. – Т. 46. – С. 149-192.
- [2] Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Полимеры с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение в анализе реальных объектов. – М.: Наука, 2015. – С. 332-374.
- [3] Zahedi P., Ziaee M., Abdouss M., Farazin A., Mizaikoff B. Biomacromolecule template-based molecularly imprinted polymers with an emphasis on their synthesis strategies: a review // *Polymers for advanced technologies.* – 2016. – Vol. 9. – P. 413-427.
- [4] Zhang J., Landry M.P., Barone P.W., Kim J.-H., Lin S., Ulissi Z.W., Lin D., Mu B., Boghossian A.A., Hilmer A.J., Rwei A., Hinckley A.C., Kruss S., Shandell M.A., Nair N., Blake S., Şen F., Şen S., Croy R.G., Li D., Yum K., Ahn J.-H., Jin H., Heller D.A., Essigmann J.M., Blankschtein D., Strano M.S. Molecular recognition using corona phase complexes made of synthetic polymers adsorbed on carbon nanotubes // *Nature nanotechnology.* – 2013. – Vol. 8. – P. 959-968.
- [5] Mannige R.V., Haxton T.K., Proulx C., Robertson E.J., Battigelli A., Butterfoss G.L., Zuckermann R.N., Whitelam S. Peptoidnanosheets exhibit a new secondary-structure motif // *Nature.* – 2015. – Vol. 526. – P. 415-420.
- [6] Baron R., McCammon J.A. Molecular recognition and ligand binding // *Annual review of physical chemistry.* – 2013. – Vol. 64. – P. 151-175.
- [7] Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry.* – Weinheim: Wiley-VCH, 1995. – 281 p.
- [8] Shinkai S., Ikeda M., Sugasaki A., Takeuchi M. Positive allosteric systems designed on dynamic supramolecular scaffolds: toward switching and amplification of guest affinity and selectivity // *Accounts of chemical research.* – 2001. – Vol. 34. – P. 494-503.
- [9] Grunenberg J. Complexity in molecular recognition // *Physical chemistry chemical physics.* – 2011. – Vol. 13. – P. 10136-10146.
- [10] Mobley D.L., Dill K.A. Binding of small-molecule ligands to proteins: "what you see" is not always "what you get" // *Structure.* – 2009. – Vol. 17. – P. 489-498.

- [11] Wulff, G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies // *Angewandte chemie international edition in English*. – 1995. – Vol. 34. – P. 1812-1832.
- [12] Mosbach K., Ramström O. The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology // *Nature biotechnology*. – 1996. – Vol. 14. – P. 163-170.
- [13] Ansell R.J., Ramström O., Mosbach K. Towards artificial antibodies prepared by molecular imprinting // *Clinical chemistry*. – 1996. – Vol. 42. – P. 1506-1512.
- [14] Andersson H.S., Karlsson J.G., Piletsky S.A., Koch-Schmidt A.-C., Mosbach K., Nicholls Y. Study of the nature of recognition in molecularly imprinted polymers, II: Influence of monomer-template ratio and sample load on retention and selectivity // *Journal of chromatography A*. – 1999. – Vol. 848. – P. 39-49.
- [15] Baggiani C., Anfossi L., Giovannoli C., Tozzi C Binding properties of 2, 4, 5-trichloro-phenoxyacetic acid-imprinted polymers prepared with different molar ratios between template and functional monomer // *Talanta*. – 2004. – Vol. 62. – P. 1029-1034.
- [16] Yilmaz E., Mosbach K., Haupt K. Influence of functional and cross-linking monomers and the amount of template on the performance of molecularly imprinted polymers in binding assays // *Analytical communications*. – 1999. – Vol. 36. – P. 167-170.
- [17] Cormack P.A., Elorza A.Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation // *Journal of chromatography B*. – 2004. – Vol. 804. – P. 173-182.
- [18] Masque N., Marce R.M., Borrul F. Molecularly imprinted polymers: new tailor-made materials for selective solid-phase extraction // *Trends in analytical chemistry*. – 2001. – Vol. 20. – P. 477-486.
- [19] Billmeyer F.W. *Textbook of Polymer Science*. – New York: Wiley, 1984. – 608 p.
- [20] Nicholls I.A., Ramström O., Mosbach K. Insights into the role of the hydrogen bond and hydrophobic effect on recognition in molecularly imprinted polymer synthetic peptide receptor mimics // *Journal of chromatography A*. – 1995. – Vol. 691. – P. 349-353.

REFERENCES

- [1] Gendrikson O.D., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Molekulyarnoimprintirovannye polimery i ih primeneniye v biohimicheskom analize // *Uspekhi biologicheskoi himii*. 2006. Vol. 46. P. 149-192.
- [2] Dmitrienko S.G., Apyari V.V. Polimery s molekulyarnymi otpechatkami: sintez, svoystva, primeneniye v analize real'nyh ob'ektov. M.: Nauka, 2015. P. 332-374.
- [3] Zahedi P., Ziaee M., Abdouss M., Farazin A., Mizaikoff B. Biomacromolecule template-based molecularly imprinted polymers with an emphasis on their synthesis strategies: a review // *Polymers for advanced technologies*. 2016. Vol. 9. P. 413-427.
- [4] Zhang J., Landry M.P., Barone P.W., Kim J.-H., Lin S., Ullissi Z.W., Lin D., Mu B., Boghossian A.A., Hilmer A.J., Rwei A., Hinckley A.C., Kruss S., Shandell M.A., Nair N., Blake S., Şen F., Şen S., Croy R.G., Li D., Yum K., Ahn J.-H., Jin H., Heller D.A., Essigmann J.M., Blankschtein D., Strano M.S. Molecular recognition using corona phase complexes made of synthetic polymers adsorbed on carbon nanotubes // *Nature nanotechnology*. 2013. Vol. 8. P. 959-968.
- [5] Mannige R.V., Haxton T.K., Proulx C., Robertson E.J., Battigelli A., Butterfoss G.L., Zuckermann R.N., Whitelam S. Peptoidnanosheets exhibit a new secondary-structure motif // *Nature*. 2015. Vol. 526. P. 415-420.
- [6] Baron R., McCammon J.A. Molecular recognition and ligand binding // *Annual review of physical chemistry*. 2013. Vol. 64. P. 151-175.
- [7] Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 1995. 281 p.
- [8] Shinkai S., Ikeda M., Sugasaki A., Takeuchi M. Positive allosteric systems designed on dynamic supramolecular scaffolds: toward switching and amplification of guest affinity and selectivity // *Accounts of chemical research*. 2001. Vol. 34. P. 494-503.
- [9] Grunenberg J. Complexity in molecular recognition // *Physical chemistry chemical physics*. 2011. Vol. 13. P. 10136-10146.
- [10] Mobley D.L., Dill K.A. Binding of small-molecule ligands to proteins: "what you see" is not always "what you get" // *Structure*. 2009. Vol. 17. P. 489-498.
- [11] Wulff, G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates – a way towards artificial antibodies // *Angewandte chemie international edition in English*. 1995. Vol. 34. P. 1812-1832.

[12] Mosbach K., Ramström O. The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology // Nature biotechnology. 1996. Vol. 14. P. 163-170.

[13] Ansell R.J., Ramström O., Mosbach K. Towards artificial antibodies prepared by molecular imprinting // Clinical chemistry. 1996. Vol. 42. P. 1506-1512.

[14] Andersson H.S., Karlsson J.G., Piletsky S.A., Koch-Schmidt A.-C., Mosbach K., Nicholls Y. Study of the nature of recognition in molecularly imprinted polymers, II: Influence of monomer-template ratio and sample load on retention and selectivity // Journal of chromatography A. 1999. Vol. 848. P. 39-49.

[15] Baggiani C., Anfossi L., Giovannoli C., Tozzi C Binding properties of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid-imprinted polymers prepared with different molar ratios between template and functional monomer // Talanta. 2004. Vol. 62. P. 1029-1034.

[16] Yilmaz E., Mosbach K., Haupt K. Influence of functional and cross-linking monomers and the amount of template on the performance of molecularly imprinted polymers in binding assays // Analytical communications. 1999. Vol. 36. P. 167-170.

[17] Cormack P.A., Elorza A.Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation // Journal of chromatography B. 2004. Vol. 804. P. 173-182.

[18] Masque N., Marce R.M., Borrul F. Molecularly imprinted polymers: new tailor-made materials for selective solid-phase extraction // Trends in analytical chemistry. 2001. Vol. 20. P. 477-486.

[19] Billmeyer F.W. Textbook of Polymer Science. New York: Wiley, 1984. 608 p.

[20] Nicholls I.A., Ramström O., Mosbach K. Insights into the role of the hydrogen bond and hydrophobic effect on recognition in molecularly imprinted polymer synthetic peptide receptor mimics // Journal of chromatography A. 1995. Vol. 691. P. 349-353.

Резюме

Т. К. Джумадилов, Р. Г. Кондауров, А. М. Имангазы, Х. Химэрсэн

СУ ОРТАСЫНДА МЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ МЕН 4-ВИНИЛПИРИДИНГЕ НЕГІЗДЕЛГЕН МОЛЕКУЛАЛЫҚ ТАҢБАЛЫ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ КОНФОРМАЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ТІГУШІ АГЕНТТІҢ ӨСЕРІ

Метакрил қышқылы (МАҚ) және 4-винилпиридин (4ВП) негізінде молекулалық таңбалы полимерлердің екі түрі (байланыстырушы агент ретінде бірінде этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), екіншісінде диэтиленгликольдиметакрилат (ДЭГДМА) қолданылды) синтезделді. Синтез барысында шаблон ретінде церий, празеодим, неодим, самарий және европий тұздары қолданылды. Сондай-ақ молекулалық таңбалы полимерлердің бақылаушы үлгілері (дәл сондай әдіспен синтезделген үлгілер, бірақ шаблонсыз) синтезделді. Синтезделген құрылымдардың су ортасындағы электрохимиялық және конформациялық қасиеттері зерттелді. Молекулалық таңбалы полимерлер тығыз тігілгендіктен ісінуге, ионизацияға нашар ұшырайды, ал тігудің жоғары дәрежесі макромолекулалық құрылымдардың жоғары механикалық беріктігіне әкеледі.

Шаблоны бар молекулалық таңбалы полимерлердің параметрлерін (меншікті электр өткізгіштігі, рН) МТП бақылаушы үлгілерімен салыстыру оларды синтездеу кезінде қолданылған шаблонға (сирек кездесетін металл ионына) қосымша қуыстардың бар екенін көрсетеді.

ЭГДМА (МТП-1) қатысында синтезделген МТП-дің меншікті электр өткізгіштігі мен рН мәні ДЭГДМА (МТП-2) қатысында синтезделген МТП-мен салыстырғанда (тығыз тігілудің салдарынан) анағұрлым жоғары екені анықталды.

Түйін сөздер: молекулалық таңбалы полимерлер, метакрил қышқылы, 4-винилпиридин, шаблон, сирек жер металдары.

Резюме

T. K. Jumadilov, R. G. Kondaurov, A. M. Imangazy, Kh. Khimersen

INFLUENCE OF CROSSLINKING AGENT ON ELECTROCHEMICAL AND CONFORMATIONAL BEHAVIOR OF MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS BASED ON METHACRYLIC ACID AND 4-VINYLPYRIDINE IN AN AQUEOUS MEDIUM

Molecularly imprinted polymers (MIPs) based on methacrylic acid (MAA) and 4-vinylpyridine (4VP) of two types have been synthesized (the difference in types is based on the use of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and diethylene glycol dimethacrylate (DEGDMA) as a crosslinking agent). Salts of cerium, praseodymium, neodymium, samarium, and europium were used as templates for the synthesis. Control samples of Molecularly imprinted polymers were also synthesized (samples synthesized in exactly the same way, but without the templates). Electrochemical and conformational behavior of the synthesized structures in an aqueous medium was studied. Molecularly imprinted polymers are weakly exposed to swelling and ionization due to tight crosslinking, while it should be noted that a high degree of crosslinking leads to high mechanical strength of macromolecular structures. Comparison of the measured parameters (electrical conductivity, pH) of molecularly imprinted polymers containing a template with control samples of MIP indicate the presence of cavities complementary to the template (rare-earth metal ion) used in their synthesis. In the presence of MIP synthesized in the presence of EGDMA (MIP-1) higher values of electrical conductivity and pH are observed as compared to MIP synthesized in the presence of DEGDMA (MIP-2) due to less tight crosslinking.

Keywords: molecularly imprinted polymers, methacrylic acid, 4-vinylpyridine, template, rare-earth metals.

Information about authors:

| | |
|--|--|
| <i>Jumadilov Talkybek Kozhataevich</i> | Doctor of Chemical Sciences, Professor, «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» Joint Stock Company, Laboratory of Polymer Synthesis and Physicochemistry, Almaty, the Republic of Kazakhstan; jumadilov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-9505-3719 |
| <i>Kondaurov Ruslan Gennadievich</i> | Ph.D, «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» Joint Stock Company, Laboratory of Polymer Synthesis and Physicochemistry, Almaty, the Republic of Kazakhstan; r-kondaurov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-5998-8453 |
| <i>Imangazy Aldan Maratuly</i> | Ph.D student, «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» Joint Stock Company, Laboratory of Polymer Synthesis and Physicochemistry, Almaty, the Republic of Kazakhstan; imangazy.aldan@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-7834-1022 |
| <i>Khimersen Khuangul</i> | Ph.D student, Abai Kazakh national pedagogical university, Almaty, the Republic of Kazakhstan; huana88@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-5138-5997 |

УДК 662.74:552

Ж. КАИРБЕКОВ, И. М. ДЖЕЛДЫБАЕВА, Т. З. АХМЕТОВ, М. З. ЕСЕНАЛИЕВА*ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов,
РГП Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан.

*E-mail: indiko_87@mail.ru

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ТЕРМОХИМИЧЕСКУЮ ПЕРЕРАБОТКУ МАЗУТА С ДОБАВКАМИ СЛАНЦА ПРИ РАЗНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Аннотация. В статье приведены результаты влияния ультразвукового воздействия (УЗВ) на процесс термохимической деструкции мазута в присутствии сланца месторождения Кендерлык при различном интервале давления (3,5-5,5 МПа). Для подбора рабочего давления осуществления термохимической переработки сланца и мазута был проведен ряд экспериментов до и после ультразвукового воздействия. Анализ результатов влияния давления на выход продуктов термохимической переработки показывает, что с ростом давления процесса наблюдается увеличение выхода газа, бензиновой фракции (до 180°C) и дизельных фракций (180-360 °C) до достижения максимальных значений в диапазоне 5,0 МПа. Выход фракций, выкипающих при температурах более 360°C, уменьшается с ростом давления в диапазоне 3,5-5,5 МПа, а затем с повышением давления резко начинает расти. После ультразвукового воздействия при температуре 80 °C, частоте 22 кГц и выдержке 25 мин суммарный выход светлых дистиллятов возрастает до 65,0 масс.%. Это по сравнению без использования УЗВ выше на 10 ед.

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

Введение. Современные технологии наиболее часто основываются на реализации гетерогенных процессов, протекающих между двумя или несколькими неоднородными средами в системах жидкость – жидкость и жидкость – твердое тело [1].

УЗ колебания обеспечивают сверхтонкое диспергирование (не реализуемое другими способами), увеличивая межфазную поверхность реагирующих элементов. Таков один из механизмов интенсификации процессов в жидких средах. Возникающая под действием колебаний в жидкости кавитация и сопровождающие ее мощнейшие микропотоки, звуковое давление и звуковой ветер воздействуют на пограничный слой и «смывают» его. Таким образом, устраняется сопротивление переносу реагирующих веществ и интенсифицируется технологический процесс. Наиболее интересными из гетерогенных процессов являются процессы УЗ эмульгирования (диспергиро-

вание жидкостей в жидкостях) и диспергирования (получения тонкодисперсных суспензий). Эти процессы связаны с увеличением поверхности взаимодействия и поэтому лежат в основе интенсификации множества других процессов.

Высокая эффективность ультразвуковых технологий в жидких средах обусловлена следующими причинами:

– Условия ввода УЗ колебаний из колебательных систем с помощью металлических рабочих инструментов в жидкости наиболее благоприятные, по сравнению с введением УЗ колебаний, например, в газовые среды. Обусловлено это тем, что удельное волновое сопротивление жидких сред значительно (для воды в 3500 раз) больше чем у газов и поэтому, большая мощность излучается из колебательной системы в жидкость при одинаковой амплитуде колебаний инструмента колебательной системы [2].

В жидких средах возникает и протекает специфический физический процесс – ультразвуковая кавитация, обеспечивающий максимальные энергетические воздействия, как на сами жидкости, так и на твердые тела в жидкостях [1]. Аналогичного по эффективности воздействия физического процесса нет в твердых телах и газовых средах.

– Ультразвуковая кавитация порождает большое количество эффектов второго порядка, которые, в свою очередь, также обеспечивают интенсификацию протекающих технологических процессов.

Эти обстоятельства привели к тому, что ультразвуковое воздействие получило наиболее широкое распространение при реализации технологических процессов, связанных с жидким состоянием реагентов.

Нами изучено в среднечастотном ультразвуковом поле влияние ультразвука на термохимическую переработку мазута в присутствии сланца в различном интервале его концентраций и времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процесса был использован ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т: частота 22 кГц, амплитуда колебаний с выхода преобразователя 12 мкм, с торца инструмента (акустические волноводы с усилением амплитуды) – 20, 40 и 60 мкм, акустическая мощность 150 Вт при температуре 80 °С.

Образцы суспензий до и после обработки ультразвуком анализировали современными методами [3-5].

В качестве сырья применяли мазут Жанажолской нефти с т.кип. >520 °С со следующими характеристиками: плотность при 20 °С 0,933 г/см³; вязкость 9,8 Сст.; содержание асфальтенов 1,6 и мехпримесей 0,3 масс.%. Термокрекинг проводили во вращающемся автоклаве объемом 2 л при 400-440 °С, рабочем давлении азота 5-8 МПа. В качестве активирующей добавки применяли образцы горючего сланца АО «Кварц» (Кендерлыкского месторождения), дополнительно обогащенного методами флотации и центробежной

сепарации в жидкостях, со следующими характеристиками (масс.%): W^a 1,2-1,3; A^d 18-22; S^d 1,7-1,8 C^{daf} 74,2-74,7; H^{daf} 8,9-9,0; S^{daf} 1,2-1,4; N^{daf} 0,4-0,5; Q^{daf} 14,5-15,0. В составе минеральной части кендерлыкского сланца преобладают соединения кремния (58,2 масс.%) и алюминия (17,2 масс.%) [6-11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено влияние давления на процесс термохимической переработки мазута в смеси со сланцами. Этот цикл исследований вызван тем, что законсервированные на большинстве отечественных НПЗ мощности по термическому крекингу мазута работали при 470-530 °С и давлении 4-6 МПа.

Установлено, что рабочее давление оказывает определенное влияние на термолит мазута. Этот вывод подтверждают результаты, представленные в таблицах 1, 2.

Экспериментально показано, что лишь увеличение давления процесса с 3,5 до 5,5 МПа на примере термохимической переработки мазута и сланца, подвергнутых УЗВ, способствует возрастанию прироста светлых дистиллятов с 56,2 до 65,0 масс. % (таблицы 1, 2).

Таблица 1 – Влияние давления на термохимическую переработку мазута со сланцем.
Условия: 10 масс. % сланца, 415 °С, 60 мин, без УЗВ

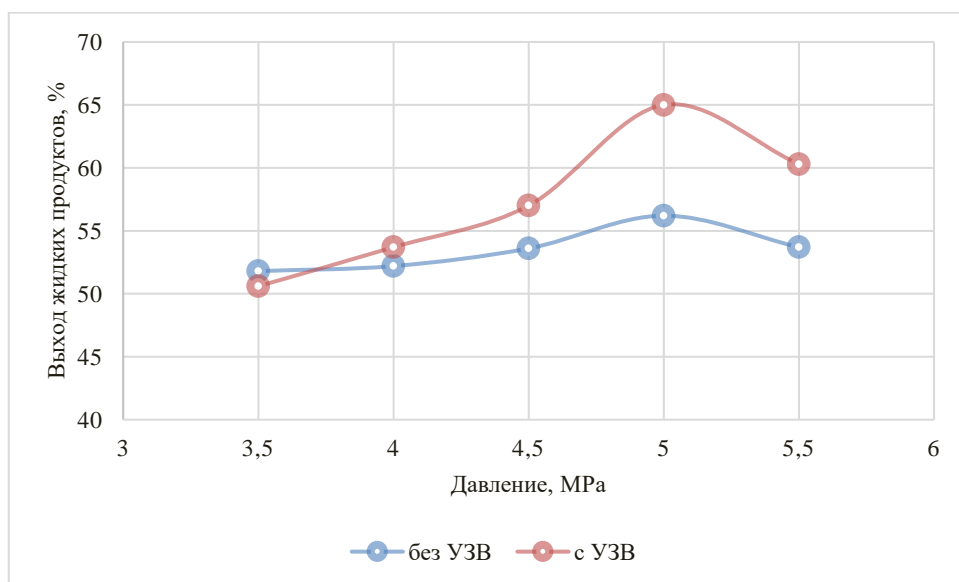
| Показатели | Давление процесса, МПа | | | | |
|-------------------------------------|------------------------|------|------|------|------|
| | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | 5,5 |
| Выход продуктов, масс. %: | | | | | |
| Газ | 5,3 | 5,2 | 5,6 | 5,8 | 5,5 |
| Фракция до 180 °С | 12,8 | 13,3 | 13,7 | 15,0 | 14,3 |
| Фракция 180-360 °С | 39,0 | 38,9 | 39,9 | 41,2 | 39,4 |
| Фракция >360 °С в том числе кокс | 42,9 | 42,6 | 40,8 | 38,0 | 40,8 |
| Суммарный выход дистиллятов | 51,8 | 52,2 | 53,6 | 56,2 | 53,7 |

Таблица 2 – Влияние давления на термохимическую переработку мазута со сланцем.
Условия: 10 масс. % сланца, 415 °С, 60 мин, УЗВ: t = 80 °С, частота 22 кГц, 25 мин

| Показатели | Давление процесса, МПа | | | | |
|---|------------------------|------|------|------|------|
| | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | 5,5 |
| Выход продуктов, масс. %: | | | | | |
| Газ | 7,0 | 7,2 | 7,1 | 6,8 | 7,1 |
| Фракция до 180 °С | 12,8 | 14,3 | 16,0 | 19,1 | 16,5 |
| Фракция 180-360 °С | 37,8 | 39,4 | 41,0 | 45,9 | 43,8 |
| Фракция > 360 °С | 42,4 | 39,1 | 35,9 | 28,2 | 32,6 |
| Суммарный выход светлых дистиллятов, масс. % | 50,6 | 53,7 | 57,0 | 65,0 | 60,3 |

А при использовании сланца без УЗВ прирост светлых дистиллятов незначителен (при увеличении давления с 3,5 до 5,5 МПа составляет 4,4 %). Увеличение выхода светлых дистиллятов в этом случае достигается в основном за счёт более интенсивного крекинга остаточных фракций с температурами кипения выше 450 °С. Хотя для термических процессов должен бы наблюдаться обратный эффект от увеличения давления (уменьшение газообразования и выхода фракций с т. кип. выше 180 °С), однако тут, по-видимому, имеет место определенный каталитический эффект в виду содержания в сланцах каталитически активных металлов.

По данным таблиц 1 и 2, построен график зависимости суммарного выхода светлых дистиллятов от давления процесса (рисунок).



Зависимость суммарного выхода жидких продуктов от давления (без и с УЗВ)

Из рисунка видно, что выход светлых дистиллятов имеет полиномиальную зависимость от температуры и имеет максимальное значение при давлении 5 МПа.

Несомненно, важна роль и гранулометрического состава используемого горючего сланца. Наиболее активно в процессе термолиза участвуют фракции сланца 0-0,063 мм. В этом случае наблюдается наибольший прирост светлых дистиллятов (60,2 %), хотя это сопровождается более интенсивным коксообразованием (4,2 %) по сравнению с фракцией сланца 0-200 мкм (прирост светлых дистиллятов 53,0 %, коксообразование 3,2 %). В то же время, фракция сланца 0-0,063 мм содержит меньше органической массы по сравнению с фракцией сланца 0-0,2 мм, т.е. обогащена минеральной частью.

Таким образом, анализ результатов влияния давления на выход продуктов термохимической переработки показывает, что с ростом давления процесса наблюдается увеличение выхода газа, бензиновой и дизельных фракций достигая максимальных значений в диапазоне 5,0 МПа. Выход фракций, выкипающих при температурах более 360 °С, уменьшается с ростом давления в диапазоне 3,5-5,5 МПа, а затем с повышением давления резко начинает расти. При этом прирост светлых дистиллятов возрастает примерно вдвое при коксообразовании ниже, чем при обычном термкрекинге мазута. Оптимальными параметрами на основании опытов, проведенных в автоклаве объемом 0,5 л, можно считать: давление 5 МПа, температуру 415 °С, концентрацию добавки 10 масс. %, время изотермической выдержки 60 мин, гранулометрический состав сланца 0-0,063 мм и следующие условия ультразвукового воздействия: 80 °С, частота облучения 22 кГц и время экспозиции 25 мин.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Эльпинер И.Е. Биофизика ультразвука. – М.: Наука, 1973. – 384 с.
- [2] Кикучи Е. Ультразвуковые преобразователи. – М.: Мир, 1972. – 424 с.
- [3] Maloletnev A.S., Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov V.B. The deep processing of oil residues conjunction with shales // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. – 2012. – № 4(68). – С. 22-28.
- [4] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Baizhomartov V.B. Thermocatalytical processing of coal and shales // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. – 2012. – № 4(68). – С. 126-133.
- [5] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Z.K., Bayzhomartov V.B. The brown coal and combustible slate(s) thermocatalytic processing of the “Kenderlyk” deposit // European Journal of Natural History. – 2012. – No. 5. – P. 17-18.
- [6] Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Байжомартов Б.Б., Каирбаева Н.С. Глубокая переработка нефтяных остатков совместно со сланцами // Нефть и газ. – 2013. – № 6(78). – С. 99-104.
- [7] Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К., Шакиева Т.В., Байжомартов Б.Б. Гидрогенолизкендерлыкских сланцев // Тезисы докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. «Альтернативные источники сырья и топлива». – Минск, 2013. – С. 50.
- [8] Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К., Шакиева Т.В., Байжомартов Б.Б. Совместная термодокаталитическая деструкция Кендерлыкского сланца и мазута // Тезисы докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. «Альтернативные источники сырья и топлива». – Минск, 2013. – С. 51.
- [9] Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К., Шакиева Т.В., Байжомартов Б.Б. Превращения нефтяного гудрона в присутствии Кендерлыкского сланца // Тезисы докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. «Альтернативные источники сырья и топлива». – Минск, 2013. – С. 52.
- [10] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov V.B. The New Methods of Deep Processing of Oil Residues in Conjunction with Shales // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1079-1080. – P. 103-109.
- [11] Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M., Yermoldina Ye.T., Maloletnev A.S. Thermal cracking of fuel Oil in slate mixture // The Bulletin of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. ISSN 1991-3494. 2018. С. 42-47 <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1467.5>

REFERENCES

- [1] Elpiner I.E. Biophysics of ultrasound. M.: Science, 1973. 384 p. (in Russ.).
- [2] Kikuchi E. Ultrasonic Transducers. M.: Mir, 1972. 424 p. (in Russ.).
- [3] Maloletnev A.S., Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. The deep processing of oil residues conjunction with shales // Bulletin KazNU. Ser. him. 2012. No. 4(68). P. 22-28.
- [4] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Baizhomartov B.B. Thermocatalytical processing of coal and shales // Bulletin KazNU. Ser. him 2012. No. 4(68). P. 126-133.
- [5] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Z.K., Bayzhomartov B.B. The brown coal and combustible slate(s) thermocatalytic processing of the "Kenderlyk" deposit // European Journal of Natural History. 2012. No 5. P. 17-18.
- [6] Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Baizhomartov B.B., Kairbaeva N.S. Deep processing of oil residues together with shale // Oil and gas. 2013. N 6(78). P. 99-104 (in Russ.).
- [7] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Shakiyeva T.V., Baizhomartov B.B. Hydrogenolysis of the Kenderlykshale // Theses of the reports IV Intern. scientific-tech. conf. "Alternative sources of raw materials and fuel". Minsk, 2013. P. 50 (in Russ.).
- [8] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Shakiyeva T.V., Baizhomartov B.B. Joint thermocatalytic destruction of Kenderlyk shale and fuel oil // Theses of the reports IV Intern. scientific-tech. conf. "Alternative sources of raw materials and fuel". Minsk, 2013. P. 51 (in Russ.).
- [9] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Shakiyeva T.V., Baizhomartov B.B. Transformations of oil tar in the presence of Kenderlyk shale // Theses of the reports IV Intern. scientific-tech. conf. "Alternative sources of raw materials and fuel". Minsk, 2013. P. 52 (in Russ.).
- [10] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. The New Methods of Deep Processing of Oil Residues in Conjunction with Shales // Advanced Materials Research. 2015. Vol. 1079-1080. P. 103-109.
- [11] Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M., Yermoldina Ye.T., Maloletnev A.S. Thermal cracking of fuel Oil in slate mixture // The Bulletin of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. ISSN 1991-3494. 2018. P. 42-47 <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1467.5>(Eng)

Резюме

Ж. Қайырбеков, И. М. Джелдыбаева, Т. З. Ахметов, М. З. Есеналиева

**ӘРТҮРЛІ ҚЫСЫМДА ТАҚТАТАС ҚОСПАЛАРЫ БАР МАЗУТТЫ
ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ ӨНДЕУГЕ УЛЬТРАДЫБЫСТЫҢ ӘСЕРІ**

Бұл мақалада Кендірлік кен орнының тақтатасының қатысуымен мазуттың термохимиялық деструкциясы үрдісіне әртүрлі қысым интервалында (3,5-5,5 МПа) ультрадыбыстық өңдеудің (УДӨ) нәтижелері келтірілген. Тақтатас пен мазутты термохимиялық өңдеуді жүзеге асырудың жұмыс қысымын таңдау үшін ультрадыбыстық өңдеуге дейін және одан кейін бірқатар тәжірибелер жүргізілді. Термохимиялық қайта өңдеу өнімдерінің шығымына қысымның әсер ету нәтижелерін талдау үрдіс қысымының өсуімен газдың, бензин фракциясының (180°C дейін) және дизель фракцияларының (180-360 °C) шығымы 5,0 МПа қысымда ең жоғары мәндерге жеткендігін көруге болады. 360 °C-тан жоғары температурада қайнайтын фракциялардың шығымы 3,5-5,5 МПа аралығындағы қысымның жоғарылауымен азаяды, содан кейін

қысымның жоғарылауымен күрт өсе бастайды. 80 °C температурада, 22 кГц жиілікте және 25 минут аралығында ультрадыбыстық өңдеуден кейін жарық дистилляттарының жалпы шығымы 65,0 масс.% дейін артады. Бұл УДӨ қолданбағандағымен салыстырғанда 10 бірлікке жоғары.

Түйін сөздер: тақтатас, мазут, гидрогендеу, Кендерлік, ультрадыбыстық өңдеу, сұйық өнім шығымы, қысым.

Summary

Zh. K. Kairbekov, I. M. Jeldybayeva, T. Z. Akhmetov, M. Z. Essenalieva

INFLUENCE OF ULTRASOUND ON THERMOCHEMICAL PROCESSING OF FUEL OIL WITH SHALE ADDITIVES AT DIFFERENT PRESSURES

This article presents the results of the influence of ultrasonic exposure (UE) on the process of thermochemical destruction of fuel oil in the presence of shale of Kenderlyk field at different pressure intervals (3.5-5.5 MPa). A number of experiments were performed before and after ultrasonic exposure to select the working pressure for thermochemical processing of shale and fuel oil. Analysis of the results of pressure influence on the yield of thermochemical processing products shows that with increasing process pressure there is an increase of yield of gas, gasoline fraction (up to 180°C) and diesel fractions (180-360 °C) reaching maximum values in the range of 5.0 MPa. The yield of fractions that boil off at temperatures more than 360 °C are decreased with increasing pressure in the range of 3.5-5.5 MPa, and then begins to grow sharply with increasing pressure. After ultrasonic exposure at a temperature of 80 °C, a frequency of 22 kHz and 25 minutes of soaking the total yield of light distillates increases to 65.0 mass%. This is 10 units higher than without the use of UE.

Keywords: oil shale, fuel oil, hydrogenation, Kenderlyk, ultrasonic exposure, liquid product yield, pressure.

Information about authors:

| | |
|---|--|
| <i>Kairbekov Zhaksyntay</i> | Doctor of Chemical Sciences, Professor. Non-commercial joint-stock company “Al-Farabi Kazakh National university”, Almaty, Kazakhstan; zh_kairbekov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-0255-2330 . |
| <i>Jeldybayeva Indira Mukhametkerimovna</i> | PhD-doctor, leading researcher. Non-commercial joint-stock company “al-Farabi Kazakh National university”, Almaty, Kazakhstan; indiko_87@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-1524-4046 . |
| <i>Akhmetov Tleuken Zeinikenovich</i> | Doctor of Technical Sciences, Professor. Association of "Nuclear Society of Kazakhstan"; takhmetov1947@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-9096-8813 |
| <i>Yessenaliyeva Manshuk Zeinullaevna</i> | Candidate of Chemical Sciences, leading researcher. Non-commercial joint-stock company “al-Farabi Kazakh National university”, Almaty, Kazakhstan; yessenalieva@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-0817-2048 |

УДК 547.823.241.07+631

К. А. ДОСЖАНОВА^{1*}, *А. Б. КУАНДЫКОВА*¹,
*Б. Ж. ДЖИЕМБАЕВ*¹, *А. Р. БУРИЛОВ*²

¹ Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Республика Казахстан;

² Институт физической и органической химии им. А.Е. Арбузова, КНЦ РАН,
Казань, Российский Федерация.

*E-mail: doszhanova_gulzhanat@mail.ru

СИНТЕЗ НОВЫХ α -АМИНОФОСФОНАТОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ КАБАЧНИКА-ФИЛДСА

Аннотация. Взаимодействием циклогексиламина и 1-этинил-1-амино-циклогексана с различными бензальдегидами и диэтилфосфитом в условиях реакции Кабачника-Филдса синтезированы и охарактеризованы новые α -аминофосфонаты. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены методами ИК-, ЯМР ¹H- и ³¹P-спектроскопии.

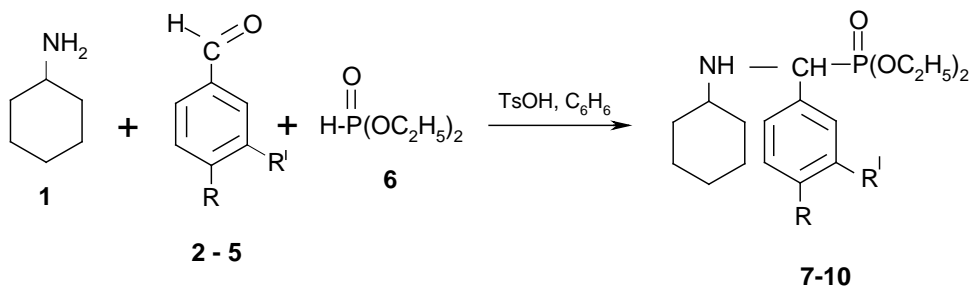
Ключевые слова: α -аминофосфонаты, реакция Кабачника-Филдса, циклогексилламины, бензальдегиды, диэтилфосфит, ИК-, ЯМР ¹H, ³¹P спектроскопия.

Среди многочисленных типов фосфорорганических соединений большой практический и теоретический интерес представляют соединения, содержащие α -аминоалкилфосфорильные (P(O)-C-N) фрагменты. Такие вещества, зачастую обладая целым комплексом практически полезных свойств, кроме того, благодаря высокой реакционной способности, могут быть использованы в разнообразных синтезах. Особое внимание уделяется, как правило, соединениям, содержащим связь углерод-фосфор из-за прочности этой связи, устойчивости в реакциях гидролиза, окисления и восстановления. α -Аминофосфонаты известны также своими полезными свойствами, главным образом биологической активностью [1-5]. Особо интересны α -аминофосфонаты, содержащие в своём составе циклогексильный фрагмент. Соединения этого класса являются ингибиторами ацетилхолинэстеразы [6], лизофосфолипазы D [7], эпоксигидролазы, лейцинамино-пептидазы, аланин-аминопептидазы [8,9] и обладают противораковой активностью [10]. Одним из наиболее удобных методов получения α -аминофосфонатов является реакция Кабачника-Филдса, позволяющая синтезировать целевые соединения в одну стадию. Несмотря на то, что количество исследований в области фосфорорганических соединений с каждым годом все возрастает, малоизученными

остаются интересные классы фосфорорганических производных ацетиленсодержащих аминов алициклического ряда, имеющие различные заместители, как в цикле, так и у атома фосфора. Соединения данного ряда привлекают внимание исследователей разнообразием химических превращений и перспективой использования их в различных областях науки и техники, что стимулирует разработку новых способов синтеза их полифункциональных производных. Следует отметить, что фосфорилированные ацетиленсодержащие амины изучены в значительно меньшей степени. В этом плане важно разработать удобные методы синтеза и изучить свойства новых фосфорилированных ацетиленовых аминов. Наличие в таких соединениях нескольких реакционноспособных центров предопределяет большие синтетические возможности и интересные биологические свойства [11-12].

Таким образом, развитие исследований в области разработки методов синтеза новых функционально замещенных производных α -аминофосфонатов, установление их строения, а также поиск в их ряду перспективных биологически активных соединений являются современными и актуальными.

В качестве объектов исследования были выбраны циклогексиламин (**1**), различные производные бензальдегида (**2-5**), диэтилфосфит (**6**). На первом этапе на примере 4-хлорбензальдегида (**2**), диэтилфосфита и циклогексилamina (**1**) нами изучено влияние условий реакции на протекание этой реакции (температура, растворитель, время). Так, проведение реакции в воде, бензоле и хлороформе независимо от температуры, не привело к успеху. Во всех случаях продуктами реакции оказались трудноразделимые смеси продуктов. Так как в последнее время все большее значение приобретают методы «зеленой химии», нами осуществлена попытка проведения этой реакции без растворителя.



2,7 - R=Cl, R¹=H; **3,8** - R=Br, R¹=H; **4,9** - R=OH, R¹=H; **5,10** - R=OH, R¹=OCH₃

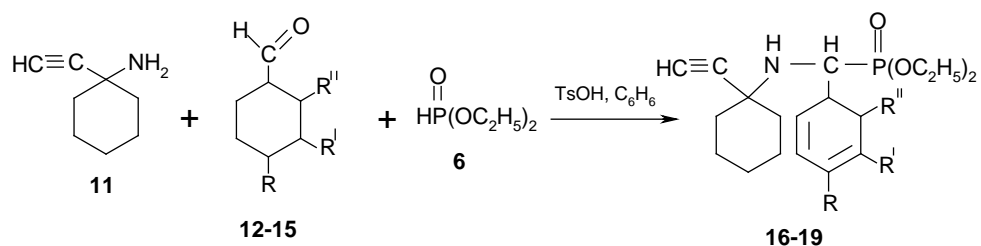
Реакцию удалось довести до конца только при 90°C в течение 160 ч. При добавлении в качестве катализатора *n*-толуолсульфоновой кислоты время реакции удалось сократить до 45 ч. Наиболее оптимальным оказалось кипячение реагентов в течение 30 ч в бензоле, в присутствии 10% *n*-толуолсульфоновой кислоты с азеотропной отгонкой воды. Выход соединения (**7**) при этом составил 91%.

На следующем этапе мы изучили влияние структуры альдегида на протекание реакции. Для этого циклогексиламин (**1**) и диэтилфосфит (**6**) были вовлечены в реакцию с альдегидами (**3-5**). Продукт реакции (**8**) с 4-бромбензальдегидом (**3**) удалось выделить с выходом 86%. Использование бензальдегидов (**4,5**), содержащих донорные заместители в бензольном кольце, позволил уменьшить время реакции до 8 ч и α -аминофосфонаты (**9,10**) были выделены с выходом 77 и 89%, соответственно.

Таким образом, в результате проведённых исследований трехкомпонентной реакции диэтилфосфита с ароматическими альдегидами и циклогексиламином в присутствии 10 мол.% *n*-толуолсульфоновой кислоты удалось получить ряд α -аминофосфонатов. Состав и строение полученных новых α -аминофосфонатов (**7-10**) подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ^1H , ^{31}P -спектроскопии. Физико-химические и спектральные характеристики α -аминофосфонатов (**7-10**) приведены в экспериментальной части.

В дальнейшем продолжены работы по синтезу новых полифункциональных фосфорсодержащих производных на основе 1-этинил-1-аминоциклогексана (**11**). При выборе данного объекта основными критериями были его основность и наличие реакционно-способной этинильной группы при C_1 карбоцикла. Введение этинильной группы в молекулярную структуру циклогексиламина повышает реакционную способность (**11**) в реакции фосфонметилирования.

С целью синтеза новых соединений, которые представляют интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ, проведен цикл работ по получению новых α -аминофосфонатов (**16-19**) в условиях трехкомпонентной конденсации: 1-этинил-1-аминоциклогексан (**11**)-замещенные бензальдегиды (**12-15**) – диэтилфосфит(**6**).



12,16 – $\text{R}=\text{OCH}_3$; $\text{R}^1=\text{R}^{11}=\text{H}$; **13,17** – $\text{R}=\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^{11}=\text{OH}$; **14,18** – $\text{R}=\text{R}^{11}=\text{OCH}_3$;
15,19 – $\text{R}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}^1=\text{R}^{11}=\text{H}$

В качестве карбонильных компонентов использованы 4-метокси-(**12**), 2-окси-(**13**), 3,4-диметокси (**14**) и *p*-диметиламино- (**15**) бензальдегиды.

К смеси соответствующего бензальдегида (**12-15**) и ацетиленового амина (**11**) капельно добавляли диэтилфосфит (**6**) в абсолютном бензоле в присутствии 10 мол.% *n*-толуолсульфоновой кислоты с одновременной азеотропной

отгонкой воды. Для завершения реакции реакцию смесь нагревали при температуре 78-80°C до полного выделения воды.

Индивидуальность целевых продуктов и ход реакции контролировалась ТСХ на оксиде алюминия II степени активности. Выход аминоксифосфонатов (**16-19**) составляет 74-89%.

α -Аминоксифосфонаты (**16-19**) представляют собой кристаллические вещества, которые очищались перекристаллизацией, состав и строение их подтверждено данными элементного анализа, ИК-, ЯМР¹H и ³¹P спектроскопии.

В ИК-спектрах α -аминоксифосфонатов (**16-19**) наблюдаются характерные полосы поглощения Р-аминоалкилированного фрагмента, которые соответствуют валентным колебаниям Р=О (1262-1309 см⁻¹), Р-О-С (1075-1095 см⁻¹), NH (3221-3269 см⁻¹) групп, и отсутствуют полосы поглощения С=О, NH₂, С=N, РН-связей. Присутствуют полосы валентных колебаний – С≡С– (2104-2820 см⁻¹), ≡СН- (3228-3356 см⁻¹).

Данные ЯМР¹H-спектров дополнительно подтверждают строение α -аминоксифосфонатов (**16-19**). Характерной особенностью ЯМР¹H спектров α -аминоксифосфонатов (**16-19**) являются сигналы двух этоксильных групп фосфорильного фрагмента, лежащих в области 1.76-1.81 м.д. (6Н, т, СН₃) м.д. в виде триплета (РОСН₂СН₃) и в области 3.86-3.96 м.д. (РОСН₂) в виде квадруплета. Протоны циклогексильного фрагмента резонируют в области 1.68-1.72 м.д. в виде сложного мультиплета.

В ЯМР¹H-спектрах (**16-19**) в области 2.67 и 2.73 м.д. проявляются дублеты протона NH-группы, а при 6.86-7.64 м.д. наблюдается мультиплетный сигнал протонов ароматического ядра альдегидного фрагмента. Химический сдвиг СН протона проявляется в виде синглета при 2,38 и 2,25 м.д. соответственно. ЯМР³¹P-спектры полученных α -аминоксифосфонатов (**16-19**) характеризуются сигналами в области 20,18 и 22.56 м.д., соответствующими диэтоксифосфорильной группе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры зарегистрированы на спектрометре UR-20 в интервале 400–3600 см⁻¹ в КВг. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker MSL 400 (400 МГц) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (CDCl₃, DMSO-*d*₆). Спектры ЯМР ³¹P регистрировали на приборе Bruker Avance II-400 (161.9 МГц), в качестве внешнего стандарта использовали 85%-ную Н₃РО₄.

Элементный анализ выполнен на приборе CarloErba марки EA 1108. Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах на приборе Stuart SMP 10.

Общая методика синтеза диэтил[(фенил)(циклогексиламино)-метил]фосфонатов(7-10).

Диэтил [(4-хлорфенил)(циклогексиламино)метил]фосфонат (7). К смеси 0.24 г (2.10 ммоль) диэтилфосфита (**6**) в 50 мл бензола добавляли

0.20 г (2.10 ммоль) циклогексиламина (**1**), 0.30 г (2.10 ммоль) 4-хлорбензальдегида (**2**) и 0.04 г (0.21 ммоль) *n*-толуолсульфоновой кислоты. Реакционную смесь кипятили в колбе, снабжённой насадкой Дина-Старка и обратным холодильником в течение 8-30 ч. Реакционную массу экстрагировали насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия (3×10 мл). Органическую фазу отделяли и сушили в вакууме.

Продукт (**7**) в виде жёлтого масла. Выход 0.69 г (91%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.98–1.15 м (4H, CH_2), 1.18 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 1.31 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 1.51–1.59 м (1H, CH_2), 1.64–1.80 м (3H, CH_2), 1.82–1.92 м (2H, CH_2), 2.28–2.37 м (1H, CH), 3.82–3.93 м (1H, CH_2), 3.96–4.04 м (1H, CH_2), 4.07–4.15 м (2H, CH_2), 4.19 д (1H, CH, $^2J_{\text{HP}} = 21.9$ Гц), 7.31–7.35 м (2H, CH_{Ar}), 7.36–7.40 м (2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 23.56 м.д.

Диэтил[(4-бромфенил)циклогексиламино)метил]фосфонат (8). Выход 0.73 г (86%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.97–1.13 м (4H, CH_2), 1.18 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.34 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.55–1.64 м (1H, CH_2), 1.64–1.82 м (3H, CH_2), 1.84–1.94 м (2H, CH_2), 2.29–2.37 м (1H, CH), 3.83–3.94 м (1H, CH_2), 3.95–4.05 м (1H, CH_2), 4.08–4.15 м (2H, CH_2), 4.22 д (1H, CH, $^2J_{\text{HP}} = 21.8$ Гц), 7.33 д (2H, CH_{Ar} , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 7.40 д (2H, CH_{Ar} , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 23.78 м.д.

Диэтил[(циклогексиламино)(4-гидроксифенил)метил]фосфонат (9). Выход 0.55 г (77%). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 0.86 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 0.99 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.04–1.20 м (4H, CH_2), 1.36–1.64 м (5H, CH_2), 1.69–1.83 м (1H, CH_2), 2.56–2.69 м (1H, CH), 3.57–3.67 м (2H, CH_2), 3.69–3.90 м (3H, CH, CH_2), 7.28 д (2H, CH_{Ar} , $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 7.46 д (2H, CH_{Ar} , $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMSO}-d_6$): δ_{P} 25.08 м.д.

Диэтил [(циклогексиламино)(4-гидрокси-3-метоксифенил)метил]фосфонат (10). Выход 0.69 г (89%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.99–1.19 м (4H, CH_2), 1.16 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 1.31 т (3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 1.52–1.59 м (1H, CH_2), 1.63–1.75 м (3H, CH_2), 1.79–1.95 м (2H, CH_2), 2.18 с (3H, CH_3), 2.33–2.42 (1H, CH), 3.76–3.86 м (1H, CH_2), 3.92–4.00 м (2H, CH_2), 4.08–4.12 м (1H, CH_2), 4.13 д (1H, CH, $^2J_{\text{HP}} = 21.1$ Гц), 6.83–6.90 м (1H, CH_{Ar}), 7.00–7.08 м (1H, CH_{Ar}), 7.37 с (1H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ_{P} 24.35 м.д.

Общая методика синтеза диэтил[1-этинил(циклогексиламино)-(фенил)метил]фосфонатов (16-19).

Диэтил[1-этинил(циклогексиламино)(4-метоксифенил-)метил]фосфонат (16). К смеси 0.24 г (2.10 ммоль) диэтилфосфита (**6**) в 50 мл бензола добавляли 0.20 г (2.10 ммоль) 1-этинил-1-аминоциклогексана (**1**), 0.30 г (2.10 ммоль), 4-метоксибензальдегида (**2**) и 0.04 г (0.21 ммоль) *n*-толуол-сульфоновой кислоты. Реакционную смесь кипятили в колбе, снабжённой насадкой Дина-Старка и обратным холодильником в течение 8-30 ч. Реакционную массу экстрагировали насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия (3×10 мл). Органическую фазу отгоняли, полученные продукты очищали перекристаллизацией.

Продукт **(16)**. Выход 1.77 г (74%). Т. пл. 68-69°C (гексан); R_f 0,82 (бензол:ацетон-10:1). Спектр ИК, см^{-1} , 2187 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3265 ($\equiv\text{CH}$), 3171 (NH), 1268 ($\text{P}=\text{O}$), 1045,1060 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$). ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1,09 т (6H, J_{9,8}Гц, POCH_2CH_3), 3,81с (3H,п- OCH_3), 1.33-1.49 м (10H, циклогекс.), 2.09 д (1H, J 18.9 Гц NH), 2.35 с (1H, $\equiv\text{CH}$), 4,10 м (4H, POCH_2), 6.51-7.30 м (4H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ_r , м.д.): 20.18. Найдено, (%): С, 66.05; Н, 8.17; N, 3.67; P, 8.47. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NP}$. Вычислено, (%): С, 66.29; Н, 8.28; N, 3.386; P, 8.56.

Диэтил[1-этинил(циклогексиламино)(2-оксифенил)-метил]фосфонат (17). Получен аналогично. Выход (89%). Масло; R_f 0,82 (бензол:ацетон-10:1). Спектр ИК, см^{-1} , 2103 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3280 ($\equiv\text{CH}$), 3145 (NH), 1251 ($\text{P}=\text{O}$), 1030,1050 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$). Найдено, (%): С, 62.28; Н, 7.58; N, 3.40; P, 8.27. $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{NP}$. Вычислено, (%): С, 62.46; Н, 7.67; N, 3.83; P, 8.49.

Диэтил[1-этинил(циклогексиламино)(3,4-диметоксифенил)-метил]фосфонат (18). Выход 1.80 г (84%). Т. пл. 83-84°C (гексан); R_f 0,82 (бензол:ацетон-10:1). Спектр ИК, см^{-1} , 2102 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3256 ($\equiv\text{CH}$), 3225 (NH), 1260 ($\text{P}=\text{O}$), 1045,1060 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$). ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.28 с (6H, OCH_3), 1.18 т (3H, J 7.1 Гц, POCH_2CH_3), 1.31 т (3H, J 7.1 Гц, POCH_2CH_3), 1.68-1.72 м (10H, циклогекс.), 2.38 с (1H, CH), 2.67 д (1H, J 21.9 Гц NH), 3.86 - 3.96 кв (4H, POCH_2), 6.86-7.44 м (3H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ_r , м.д.): 20.18. Найдено, (%): С, 75.18; Н, 7.64; N, 3.21; P, 7.38. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{NP}$. Вычислено, (%): С, 75.31; Н, 7.82; N, 3.40; P, 7.52.

Диэтил[1-этинил (циклогексиламино)(N,N-диметил анилино)-метил]фосфонат (19). Получен аналогично. Выход 1.85 г (79%). Т. пл. 74-75°C (гексан); R_f 0,79. Спектр ИК, см^{-1} , 1620 (C_6H_4), 2110 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3265 ($\equiv\text{CH}$), 3230 (NH), 1245 ($\text{P}=\text{O}$), 1030,1050 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.12 с (6H, NCH_3), 1.16 т (3H, J 7.0 Гц, POCH_2CH_3), 1.27 т (3H, J 7.1 Гц, POCH_2CH_3), 1.65-1.69 м (10H, циклогекс.), 2.25 с (1H, CH), 2.73 д (1H, J 21.7 Гц NH), 3.64-3.81 кв (4H, POCH_2), 7.11-7.64 м (4H, $\text{CH}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ_r , м.д.): 22.56. Найдено, (%): С, 64.27; Н, 8.43; N, 7.09; P, 7.75. $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_2\text{P}$. Вычислено, (%): С, 64.31; Н, 8.52; N, 7.12; P, 7.80.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Черкасов Р.А., Галкин В.И. Реакция Кабачника-Филдса: Синтетический потенциал и проблемы механизма // Усп. химии. – 1998. – Т. 67, вып. 10. – С. 940-968.
- [2] Косыхова Л.А., Пикшилингайте Ю.-В.К., Закс А.С., Работников Ю.М. Синтез и противовоспалительная активность диамидофосфорильных производных аминокциклогексана // Хим-фарм. ж. – 1996. – № 5. – С. 45-46.
- [3] Джиембаев Б.Ж. α -окси- и α -аминофосфонаты шестичленных (N, O, S, Se) гетероциклов. – Алматы: Комплекс, 2003. – 234 с.
- [4] Черкасов Р.А., Галкин В.И., Галкина И.В., Гарифзянов А.Р., Собанов А.А. Аминофосфонаты: механизмы образования, реакционная способность и аналитические свойства // Бултеровские сообщения. – 2005. – Т. 6. – С. 30-36.
- [5] Глушков В.А., Пьянкова О.С., Аникина Л.В., Вихарев Ю.Б., Фешина Е.В., Шкляев Ю.В., Толстиков А.Г. Синтез и нейротропная активность производных циклогексиламина // Хим-фарм. журнал. – 2006. – Т. 40, № 6. – С. 80-84.
- [6] Pawel Kafarski, Micha Górny vel Górniak and Iga Andrasiak Kabachnik-Fields Reaction Under Green Conditions – A Critical Overview // Current Green Chemistry. – 2015. – 2. – P. 218-222.
- [7] Mucha A., Kafarski P., Berlicki Ł. Remarkable Potential of ther-Aminophosphonate/Phosphinate Structural Motif in Medicinal Chemistry J. Med. Chem. – 2011. – 54. – 5955.

[8] *Ádám Tajti, Erika Bálint, György Keglevich* Microwave-assisted synthesis of α -aminophosphonates and related derivatives by the Kabachnik-Fields reaction // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2019. – 194:4-6. – P. 379-381.

[9] *Romanowska J., Kolodziej K., Sobkowski M., Rachwalak M., Jakubowski T., Golebiewska J., Kraszewski A., Boryski J., Dabrowska A., Stawinski J.* Aryl H-phosphonates. 19. New anti-HIV pronucleotidephosphoramidate diesters containing amino- and hydroxypyridine auxiliaries // *Eur. J. Med. Chem.* – 2019. – 164. – 47.

[10] *Romero-Estudillo I., Viveros-Ceballos J.L., Cazares-Carreño O., González-Morales A., de Jesús B.F., López-Castillo M., Razo-Hernández R.S., Castañeda-Corral G., Ordóñez M.* Synthesis of new α -aminophosphonates: Evaluation as antiinflammatory agents and QSAR studies *Bioorg. Med. Chem.* – 2019. – 27. – 2376.

[11] *Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Досжанова К.А., Джиембаев Б.Ж., Куандыкова А.Б., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.* Синтез новых α -аминофосфонатов на основе циклогексиламина // *Журнал органической химии*. – 2020. – Т. 90, № 6. – С. 980-984.

[12] *Куандыкова А.Б., Досжанова К.А., Мырзахметова Н.О., Кишибаев К.О.* Синтез новых α -аминофосфонатов в условиях реакции Пудовика // *Химический журнал Казахстана*. – 2020. – № 1(69). – С. 198-204.

REFERENCES

[1] *Cherkasov R.A., Galkin V.I.* Reakcija Kabachnika-Fildsa: Sinteticheskiy potencial i problem mehanizma // *Usp. himii*. 1998. Vol. 67, vyp. 10. P. 940-968.

[2] *Kosyhova L.A., Pikshilingajte Ju.-V.K., Zaks A.S., Rabotnikov Ju.M.* Sintezi protivovospalitel'naja aktivnost' diamidofosforil'nykh proizvodnykh aminociklogeksana // *Him.-farm. zh.* 1996. No. 5. P. 45-46.

[3] *Dzhiembayev B.Zh.* α -oksi- α -aminofosfonatyshestichlennykh (N, O, S, Se) geterociklov. *Almaty: Kompleks*, 2003. 234 p.

[4] *Cherkasov R.A., Galkin V.I., Galkina I.V., Garifzjanov A.R., Sobanov A.A.* Aminofosfonaty: mehanizmy obrazovaniya, reakcionnaya sposobnost' i analiticheskie svoystva // *Butlerovskie soobshheniya*. 2005. Vol. 6. P. 30-36.

[5] *Glushkov V.A., P'yankova O.S., Anikina L.V., Vikharev Yu.B., Feshina Ye.V., Shklyayev Yu.V., Tolstikov A.G.* Sintez i neyrotropnaya aktivnost' proizvodnykh tsiklogeksilamina // *Khim.-farm. registr*. 2006. Vol. 40, No. 6. P. 80-84.

[6] *Pawel Kafarski, Micha Górnyvel Górniak and Iga Andrasiak* Kabachnik-Fields Reaction Under Green Conditions – A Critical Overview // *Current Green Chemistry*. 2015. 2. P. 218-222.

[7] *Mucha A., Kafarski P., Berlicki Ł.* Remarkable Potential of *ther-Aminophosphonate/Phosphinate Structural Motif in Medicinal Chemistry* *J. Med. Chem.* 2011. 54. 5955.

[8] *Ádám Tajti, Erika Bálint, György Keglevich* Micro wave-assisted synthesis of α -aminophosphonates and related derivatives by the Kabachnik-Fields reaction // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2019. 194:4-6. P. 379-381.

[9] *Romanowska J., Kolodziej K., Sobkowski M., Rachwalak M., Jakubowski T., Golebiewska J., Kraszewski A., Boryski J., Dabrowska A., Stawinski J.* Aryl H-phosphonates. 19. New anti-HIV pronucleotidephosphoramidate diesters containing amino- and hydroxypyridine auxiliaries // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. 164. 47.

[10] *Romero-Estudillo I., Viveros-Ceballos J.L., Cazares-Carreño O., González-Morales A., de Jesús B.F., López-Castillo M., Razo-Hernández R.S., Castañeda-Corral G., Ordóñez M.* Synthesis of new α -aminophosphonates: Evaluation as antiinflammatory agents and QSAR studies *Bioorg. Med. Chem.* 2019. 27. 2376.

[11] *Smolobochkin A.V., Gazizov, A.S. Doszhanova K.A., Dzhiyembayev B.Zh., Kuandykova A.B., Burilov A.R., Pudovik M.A.* Sintez novykh α -aminofosfonatov na osnove tsiklogeksilamina // *Zhurnal organicheskoy khimii*. 2020. Vol. 90, No. 6. P. 980-984.

[12] *Kuandykova A.B., Doszhanova K.A., Myrzakhmetova N.O., Kishibayev K.O.* Sintez novykh α -aminofosfonatov v usloviyakh reaktsii Pudovika // *Khimicheskij zhurnal Kazakhstana*. 2020. No. 1(69). P. 198-204.

Резюме

К. А. Досжанова, А. Б. Куандықова, Б. Ж. Джиембаев, А. Р. Бурилов

КАБАЧНИК-ФИЛДС РЕАКЦИЯСЫ ЖАҒДАЙЫНДА ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНДЕР НЕГІЗІНДЕ ЖАҒА α -АМИНОФОСФОНАТТАРДЫҢ СИНТЕЗИ

Циклогексилламин мен 1-этинил-1-аминоциклогексанның әртүрлі бензальдегидтермен және диэтилфосфитпен өзара әрекеттесуі негізінде Кабачник-Филдс реакциясы жағдайында жаңа α -аминофосфонаттар синтезделіп, сипатталды.

Синтезделген қосылыстардың құрамы мен құрылысы ИҚ, ЯМР ^1H және ^{31}P спектроскопия әдістерімен расталған.

Түйін сөздер: α -аминофосфонаттар, Кабачник-Филдс реакциясы, циклогексилламин, бензальдегид, диэтилфосфит, ИК-, ЯМР ^1H , ^{31}P спектроскопия.

Summary

K. A. Doszhanova, A. B. Kuandykova, B. Zh. Dzhienbaev, A. R. Burilov

SYNTHESIS OF NEW α -AMINOPHOSPHONATES BASED ON CYCLOHEXYLAMINES IN THE CONDITIONS OF THE FIELDS KABACHNIK REACTION

New α -aminophosphonates were synthesized and characterized by the interaction of cyclohexylamine and 1-ethynyl-1-amino-cyclohexane with various benzaldehydes and diethyl phosphite under the conditions of the Kabachnik-Fields reaction. The composition and structure of the synthesized compounds were confirmed by IR, NMR ^1H and ^{31}P spectroscopy.

Key words: α -aminophosphonates, Kabachnik-Fields reaction, cyclohexylamines, benzaldehydes, diethyl phosphate, IR, NMR ^1H and ^{31}P spectroscopy.

Information about authors:

| | |
|--|--|
| <i>Doszhanova Kulzhanat</i> | Doctoral student in chemistry Institute of Natural Sciences, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Republic of Kazakhstan; doszhanova_gulzhanat@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-2201-6612 |
| <i>Kuandykova Akbota Bostandykkyzy</i> | Doctoral student in chemistry Institute of Natural Sciences, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Republic of Kazakhstan; bota.kuandyk1702@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-7610-9983 |
| <i>Dzhiembaev Bulat Dzhazkenovich</i> | Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Chemistry, Institute of Natural Sciences, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Republic of Kazakhstan; bulat.dzhiembaev@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-7868-7285 . |
| <i>Burilov Alexander Romanovich</i> | Doctor of chemical sciences, Professor. Head of the A.N.Pudovik Element of Organic Synthesis Laboratory, A.E.Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan, Russian Federation, Burilov_2004@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-2938-7352 |

УДК54.057:543.051

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ^{1}, Б. ТОТХУСҚЫЗЫ²,
Л. К. БЫҚАҚ², Ю. В. ГРАЖУЛЯВИЧЮС³*

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

² Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Республика Казахстан;

³ Каунас технологический университет, Каунас, Литва.

*E- mail: jumadilov@mail.ru

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ИТРИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИОНИТОВ

Аннотация. Изучено извлечение ионов иттрия интерполимерными системами на основе промышленных ионитов: катионит КУ 2-8 и анионит АВ-17. Были изучены зависимости содержания иттрия в водной среде после сорбции интерполимерной системой КУ2-8:АВ-17-8 в зависимости от времени, степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам иттрия) исходными ионитами и интерполимерными системами КУ2-8:АВ-17-8. Установлено максимальное содержание ионов иттрия в водной среде. При соотношениях 3:3 и 4:2 после сорбции наблюдается длительное дистанционное взаимодействие 88 ч. При этом содержание иттрия в водной среде после сорбции составляет 60 и 56,4 мол.%, соответственно. Высокие значения степени связывания полимерной цепи по отношению к иттрия наблюдаются при соотношениях КУ2-8:АВ-17-8=3:3.

Ключевые слова: промышленные ионообменники, интерполимерная система, сорбция, КУ2-8, АВ-17-8, иттрий.

Введение. В настоящее время сорбционные процессы широко используются в различных отраслях промышленности для извлечения ценных компонентов из растворов сложного состава, а также для извлечения редкоземельных элементов. С этой целью используется широкий круг сорбционных материалов: органические иониты, а также неорганические сорбенты как природного, так и искусственного происхождения. Органические ионообменные смолы по типу ионообменных групп разделяются на катиониты, аниониты и селективные (хелатные) иониты.

В настоящее время сорбция является наиболее распространенной гидрометаллургической технологией для промышленного выделения элементов с близкими химическими свойствами [1-6], что в полной мере относится к редкоземельным элементам (РЗЭ). Однако сорбционные технологии обладают некоторыми ограничениями. Как известно, в настоящее время в мире разработаны многочисленные ионообменные смолы, которые проявляют

селективность к одному конкретному иону. Промышленные же растворы содержат комплекс полезных компонентов. И разработанные ионообменные смолы не дают возможности извлечь одновременно несколько полезных компонентов.

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

В связи с этим целью настоящей работы является изучение влияния исходных соотношений промышленных ионообменников и времени дистанционного взаимодействия (активации) в интерполимерных системах на глубину сорбции ионов иттрия при их взаимодействии с интерполимерными системами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Массу сорбентов определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZU AY220 (Япония). Определение оптической плотности растворов нитрата иттрия для последующего расчета концентрации ионов церия и иттрия проводили на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 35 (США).

Материалы. Исследования проводились в растворах 6-водного нитрата иттрия (концентрация по $Y^{3+}=100$ мг/л). Были использованы промышленные ионообменники: сильнокислотный катионит КУ2-8 – сульфированный сополимер стирола с 8% дивинилбензола (согласно ГОСТ 20298-74) и сильноосновный анионит АВ-17-8 на основе сополимера стирола и дивинилбензола с бензилтриметиламмониевыми функциональными группами (согласно ГОСТ 20301-74).

Для исследовательской задачи из промышленных ионообменников составляли интерполимерную систему КУ2-8: АВ-17-8.

Эксперимент. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Ионообменные смолы КУ2-8 и АВ-17-8 для изучения сорбции ионов иттрия были использованы в набухшем состоянии. Исследования интерполимерной системы выполняли в таком порядке: каждая ионообменная смола в сухом виде помещалась в отдельные полипропиленовые сетки. Для изучения сорбции ионов иттрия ионообменные смолы КУ2-8 и АВ-17-8 были предварительно оставлены в дистиллированной воде для набухания (КУ 2-8 на 16 ч, АВ-17-8 на 4,5 ч. Затем полипропиленовые сетки с ионообменными смолами КУ2-8 и АВ-17-8 помещали в стаканы с растворами нитрата иттрия.

Изучение сорбционных свойств индивидуальных ионитов и интерполимерных систем проводилось следующим образом:

1) Расчетное количество каждой ионообменной смолы (КУ2-8, АВ-17-8) в сухом виде помещалось в полипропиленовые сетки. Из ионообменных смол КУ2-8 и АВ-17-8 составлена интерполимерная система: КУ2-8: АВ-17-8;

2) Сорбция ионов иттрия индивидуальными ионообменными смолами КУ2-8, АВ-17-8 проводили – в течение 88 ч отбирались аликвоты для последующего определения концентрации ионов иттрия [7-11].

Методика определения ионов иттрия. Методика определения ионов иттрия в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами редкоземельных металлов (РЗМ). Степень извлечения (сорбции) была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} \times 100\% ,$$

где $C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация металла в растворе, г/л; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация металла в растворе, г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На сегодняшний день рынок ионообменных смол достаточно большой и разнообразный, и несмотря на то, что сульфокатионит является широко распространённым и относительно дешевым сорбентом, изучение сорбционного извлечения РЗМ другими ионообменными смолами представляет интерес с точки зрения выявления селективных сорбентов.

Преыдущие исследования показали [12-14], что практически все интергелевые системы на основе кислотных (полиакриловая и полиметакриловая кислоты и др.) и основных (поли-4-винилпиридин и поли-2-метил-5-винилпиридин и др.) редкосшитых полимерных гидрогелей проявляют более высокую активность, чем их исходные составляющие и приводит к существенному изменению электрохимических, конформационных и объемно-гравиметрических свойств исходных полимеров.

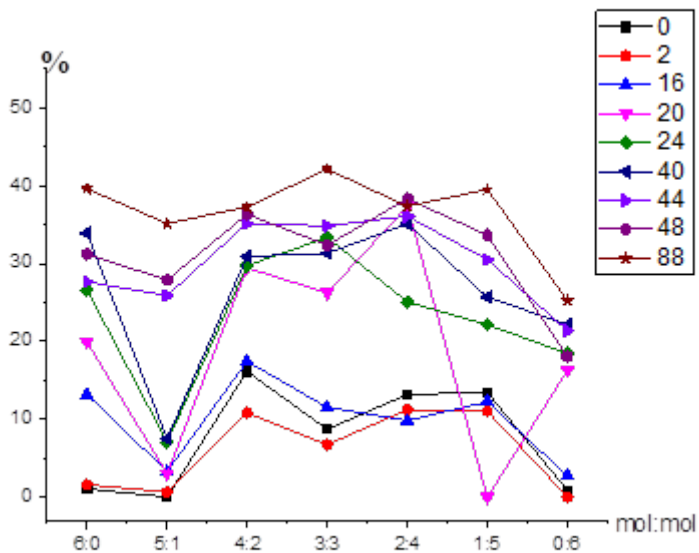
Таблица представляет содержания иттрия в водной среде после сорбции интерполимерной системой КУ2-8:АВ-17-8 в зависимости от времени. Как видно из таблицы, максимальное содержание ионов иттрия в водной среде после сорбции наблюдается при соотношениях 3:3 и 4:2 и длительности дистанционного взаимодействия 88 ч. При этом содержание иттрия в водной среде после сорбции составляет 60 и 56,4 мол.%, соответственно. Данные по остаточной концентрации ионов иттрия по степени сорбции индивидуальными гидрогелями КУ 2-8 и АВ-17, которые имеют значения 58,6 и 37,5 мол.%, соответственно.

На рисунке представлены графики степени связывания полимерной цепи по отношению к ионам иттрия исходными интерполимерными системами КУ2-8:АВ-17-8 от времени. Наиболее интенсивно связывание ионов иттрия исходными ионитами и интерполимерными системами происходит в течение 48 и 88 ч. Высокие значения степени связывания полимерной цепи по отношению к ионам иттрия наблюдаются в пределах соотношений

KY2-8:AB-17-8=3:3. Это указывает на высокую степень ионизации макромолекулы в результате взаимной активации ионитов KY2-8 и AB-17-8.

Содержание иттрия в водной среде после сорбции интерполимерной системой KY2-8:AB-17-8 в зависимости от времени

| Соотношение | t, ч | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|-------|
| | 0 ч | 2 ч | 16 ч | 20 ч | 24 ч | 40 ч | 44 ч | 48 ч | 88 ч |
| 6:0 | 1,6 | 2,4 | 19,6 | 29,6 | 39,6 | 50,4 | 41,1 | 46,4 | 58,9 |
| 5:1 | 0 | 1 | 5 | 4,6 | 10,7 | 11,4 | 39,3 | 42,2 | 53,2 |
| 4:2 | 24,4 | 16,4 | 26,4 | 44,6 | 45 | 46,8 | 53,2 | 55 | 56,4 |
| 3:3 | 12,4 | 9,6 | 16,4 | 37,5 | 47,5 | 44,6 | 49,6 | 46,1 | 60 |
| 2:4 | 18,8 | 16 | 14 | 53,2 | 35,7 | 50 | 51,4 | 54,6 | 53,2 |
| 1:5 | 2 | 16,4 | 0 | 18,2 | 32,9 | 38,2 | 45,31 | 50 | 28,93 |
| 0:6 | 1,2 | 0 | 4 | 23,93 | 27,1 | 32,9 | 31,8 | 26,8 | 37,5 |



Степени связывания полимерной цепи по отношению к ионам иттрия исходными ионитами и интерполимерной системой

Полученные результаты указывают на возможность создания эффективной сорбционной технологии извлечение ионов иттрия интерполимерными системами на основе промышленных ионитов.

Заклучение.

1. В результате дистанционного взаимодействия в пределах соотношений КУ2-8:АВ-17-8=5:1–1:5 происходит взаимная активация ионитов, заключающаяся в том, что межузловые цепи приобретают дополнительный заряд без противоионов.

2. Максимальное содержание ионов иттрия в водной среде после сорбции наблюдается при соотношениях 3:3 и 4:2 и длительности дистанционного взаимодействия 88 ч. При этом содержание иттрия в водной среде после сорбции составляет 60 и 56,4 мол.%, соответственно. Высокие значения степени связывания полимерной цепи по отношению к ионам иттрия наблюдаются в пределах соотношений КУ2-8:АВ-17-8=3:3.

3. Полученные результаты указывают, что можно разработать селективную к другим ионам интерполимерную систему, которую можно применить для высокоэффективной сорбционной технологии извлечения ионов редкоземельных и других элементов из промышленных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic-equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. – 2014. – Vol. 1. – P. 253-261.

[2] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Himersen H., Yeskaliyeva G.K. Influence of initial state of hydrogels on self-organization of polymer networks of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at their remote interaction in an aqueous medium // Химический журнал Казахстана. – 2018. – № 4. – P. 152-169.

[3] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. – 2014. – Vol. 3, No. 8. – P. 265-269.

[4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum ions from solution containing ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid – hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Research methodologies and practical applications of chemistry / A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. – AAP press, 2019. – P. 167-192.

[5] Jumadilov T.K., Himersen H., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G. Features of Electrochemical and Conformational Behavior of Intergel System Based on Polyacrylic Acid and Poly-4-Vinylpyridine Hydrogels in an Aqueous Medium // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2014. – Vol. 4, No. 6. – P. 147-151. Almaty, Kazakhstan 14–15 April 2015 y. – P. 137.

[6] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. – 2014. – Vol. 3. – P. 265-269.

[7] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. – 2014. – Vol. 1. – P. 253-261.

[8] Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г. Полимеры с молекулярными отпечатками – основа будущих технологий. – Алматы, 2017. – 126 с.

[9] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinkedpolyacid and polyvynilpyridines International // Conference of Lithuanian

Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology” Proceedings of the International Conference, Kaunas, Lithuania, 2014. – P. 226-229.

[10] Jumadilov T., Shaltykova D., Suleimenov I. Anomalous ion exchange phenomenon // Austrian-slovenian polymer meeting, Slovenia, 2013. – Abstr. S5. – P. 51.

[11] Джумадилов Т.К., Ержан Б., Нурбекова М.А. Некоторые особенности взаимодействия полимерных гидрогелей с низкомолекулярными солями // Химический журнал Казахстана. – 2011. – № 3. – P. 92-95.

[12] Ахылбекова М.А., Ескалиева Г.К., Акимов А.А., Жунусбекова Н.М., Джумадилов Т.К. Взаимовлияние физико-химических параметров азотсодержащих гидрогелей в водной среде // Химический журнал Казахстана. – 2016. – № 1. – P. 135-146.

[13] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Agibayeva L.E., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions Polymer Bulletin ISSN 0170-0839 DOI 10.1007/s00289-017-1985-3 Springer.

[14] Totkhuskyzy B., Yskak L.K., Saparbekova I.S., Myrzakhmetova N.O., Jumadilov T.K., Gražulevičius J.V. Features of the extraction of yttrium and lanthanum with an intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // «Chemistry» series. – 2020. – No. 1(97). – P. 60-67. – DOI 10.31489/2020Ch1/60-67

REFERENCES

[1] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionicequilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. 2014. Vol. 1. P. 253-261.

[2] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Himersen H., Yeskaliyeva G.K. Influence of initial state of hydrogels on self-organization of polymer networks of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at their remote interaction in an aqueous medium // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. No. 1. P. 42-48.

[3] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. 2014. Vol. 3, No. 8. P. 265-269.

[4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum ions from solution containing ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid – hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Research methodologies and practical applications of chemistry / A.K. Hagi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. AAP press, 2019. P. 167-192.

[5] Jumadilov T.K., Himersen H., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G. Features of Electrochemical and Conformational Behavior of Intergel System Based on Polyacrylic Acid and Poly-4-Vinylpyridine Hydrogels in an Aqueous Medium // Journal of Materials Science and Engineering B. 2014. Vol. 4, No. 6. P. 147-151. Almaty, Kazakhstan 14–15 April 2015 y. P. 137.

[6] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. 2014. Vol. 3. P. 265-269.

[7] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. 2014. Vol. 1. P. 253-261.

[8] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Polimery s molekulyarnymi otpechatkami – osnova budushchikh tekhnologiy. Almaty, 2017. 126 p.

[9] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinkedpolyacid and polyvinylpyridines International // Conference of Lithuanian Che-

mical Society "Chemistry and Chemical Technology" Proceedings of the International Conference, Kaunas, Lithuania, 2014. P. 226-229.

[10] Jumadilov T., Shaltykova D., Suleimenov I. Anomalous ion exchange phenomenon // Austrian-slovenian polymer meeting. Slovenia, 2013. Abstr. S5. P. 51.

[11] Dzhumadilov T.K., Erzhan B., Nurbekova M.A. Nekotorye osobennosti vzaimodejstviya polimernykh gidrogelei s nizkomolekulyarnymi solyami // Chemical Journal of Kazakhstan. 2011. No. 3. P. 92-95.

[12] Ahylbekova M.A., Eskalieva G.K., Akimov A.A., Zhunusbekova N.M., Dzhumadilov T.K. Vzaimovliyanie fiziko-himicheskikh parametrov azotsoderzhashchih gidrogelei v vodnoi srede // Chemical Journal of Kazakhstan. 2016. No. 1. P. 135-146.

[13] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Agibayeva L.E., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions Polymer Bulletin ISSN 0170-0839 DOI 10.1007/s00289-017-1985-3 Springer.

[14] Totkhuskyzy B., Yskak L.K., Saparbekova I.S., Myrzakhmetova N.O., Jumadilov, T.K., Gražulevicius J.V. Features of the extraction of yttrium and lanthanum with an intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // «Chemistry» series. 2020. No. 1(97). P. 60-67 DOI 10.31489/2020Ch1/60-67

Резюме

T. K. Джумадиллов, Б. Тотхусқызы, Л. К. Ысқақ, Ю. В. Гражулявичюс

ИТТРИЙ ИОНДАРЫН ӨНДІРІСТІК ИОНИТТЕРГЕ НЕГІЗДЕЛГЕН ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК ЖҮЙЕЛЕРДЕ БӨЛІП АЛУ

Иттрий иондарының өндірістік ион алмастырғыштарға негізделген интерполимерлі жүйелерімен алынуы зерттелді. Иттрийдің мөлшерін сорбциядан кейінгі сулы ортадағы КУ2-8: АВ-17-8 интерполимерлі жүйесімен уақытқа тәуелділігін, интерполимерлі жүйе өндірістік ионалмастырғыштар негізінде КУ2-8: АВ-17-8 иттрий иондарының бөліп алу дәрежесі. интерполимер жүйелерімен экстракциялану дәрежесін, полимер тізбегінің байланысу дәрежесі (иттрий иондарына қатысты) зерттелді. Иттрий иондарының сорбциядан кейін сулы ортада бөліп алу дәрежесі интерполимер жүйесінде КУ2-8: АВ-17-8 = 3:3 - 4:2 қатынастарында 88 сағатта жоғары мән көрсетті, сәйкесінше 53,2 мол.% және 60 мол.%. Полимер тізбегінің байланысу дәрежесі иттрияға байланысты жоғары мәндерді интерполимерлі жүйелерде КУ2-8: АВ-17-8 = 3: 3 қатынасында байқалды

Түйін сөздер: өндірістік ионалмастырғыштар, интерполимер жүйесі, сорбция, КУ2-8, АВ-17-8, иттрий.

Summary

T. K. Jumadilov, B. Totkhuskyzy, L. K. Yskak, J. V. Gražulevicius

EXTRACTION OF YTTRIUM IONS BY INTERPOLYMER SYSTEMS BASED ON INDUSTRIAL IONITES

The extraction of yttrium ions by interpolymer systems based on industrial ionites: KU 2-8 cationite and AB-17 anionite was studied. The dependences of the yttrium content in the aqueous medium after sorption by the interpolymer system were

studied KU 2-8:AB17-8 depending on the time, the degree of binding of the polymer chain (with respect to yttrium ions) by the initial ionites and interpolymer systems KU 2-8: AB-17-8. The maximum content of yttrium ions in the aqueous medium after sorption is observed at ratios of 3:3 and 4: 2 and the duration of remote interaction is 88 hours. At the same time, the content of yttrium in the aqueous medium after sorption is 60 mol.% and 56.4 mol.%, respectively. High values of the degree of binding of the polymer chain with respect to yttrium are observed at the ratios KU 2-8: AB-17-8=3:3

Key words: industrial ion exchangers, interpolymer system, sorption, KU2-8, AB-17-8, yttrium.

Information about authors:

| | |
|---|--|
| <i>Jumadilov Talkybek Kozhatayevich</i> | Doctor of Chemical Sciences, professor, A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, the Republic of Kazakhstan; jumadilov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-9505-3719 |
| <i>Totkhuskyzy Bakytgul</i> | Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; bakytgul.sakenova@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-8119-668X |
| <i>Yskak Laila Kinyazkyzy</i> | Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; leilakinyazovna@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-5581-6918 |
| <i>Grazulevicius Juozas Vidas</i> | Professor of Chemical Engineering, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania; juozas.grazulevicius@ktu.lt; https://orcid.org/0000-0002-4408-9727 |

УДК 541.123.7

Л. СОЛИЕВ ^{1,*}, М.Т. ЖУМАЕВ ², И.О. ФРИЦКИЙ ³

^{1,2} Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни, Душанбе, Таджикистан;

³ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина.

*E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com

СТРОЕНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СИСТЕМЫ K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O ПРИ 0 °С

Аннотация. Методом трансляции прогнозированы фазовые равновесия на геометрических образах системы K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O при 0°С. Установлено, что при 0°С для исследованной системы характерно наличие 6 невариантных точек, 18 моновариантных кривых и 15 дивариантных полей. На основе полученных данных построена диаграмма фазового комплекса системы K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O при 0 °С и фрагментирована по дивариантным полям, а также полям кристаллизации отдельных равновесных твёрдых фаз.

Ключевые слова: метод трансляции, фазовый комплекс, система, фазовые равновесия, диаграмма, геометрические образы, невариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля.

Экспериментальное исследование многокомпонентных систем (МС), в число которых входит и пятикомпонентная взаимная система K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O, является сложной задачей по многим причинам, главными из которых является следующие: невозможности отображения характерных для них закономерностей с помощью реальных геометрических фигур трёхмерного пространства, трудности в идентификации равновесных твёрдых фаз из-за их многообразия, большие материальные и временные затраты при их экспериментальном изучении.

Вместе с тем, признание принципа совместимости [1,2] как третьим основным принципом физико-химического анализа позволило нам разработать метод прогнозирования фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем. Метод трансляции [3], основанный на принципе совместимости элементов строения n и n+1 компонентных систем в одной диаграмме, базируются на положении свойства геометрических образов химических диаграмм. Об этих свойствах Н.С. Курнаков писал следующее: «...всякую диаграмму многокомпонентной системы можно рассматривать как образованную из диаграмм систем с меньшим числом компонентов, усложнённую введением новых компонентов или иных условий

равновесия, причем характерные элементы более простой диаграммы не исчезают, а только применяют иной геометрический образ» [4,5].

Метод трансляции предусматривает, что при переходе системы из n -компонентного в $n+1$ компонентное состояние, геометрические образы n -компонентной системы приобретают дополнительную степень свободы за счет концентрации дополнительного компонента (в изотермах) и трансформируются: неинвариантные точки превращаются в моновариантные кривые, моновариантные кривые в дивариантные поля и т.д. Транслирование и трансформированные геометрические образы, согласно своим топологическим свойствам участвуют в формировании геометрических образов исследуемой системы на уровень $n+1$ компонентного состава. Это позволит нам исходя из фазового состава геометрических образов n -компонентных систем прогнозировать фазовый состав $n+1$ компонентной системы и построить ее фазовую диаграмму (фазовый комплекс).

Таким образом, применение метода трансляции при исследовании МС позволит значительно сократить в дальнейшем материальные и временные затраты при экспериментировании построить более надежные результаты о возможных фазовых равновесиях на её соответствующих геометрических образах. Сопоставление возможности метода трансляции с другими методами исследования МС [6] показало его значительную универсальность и эффективность.

В статье рассмотрены результаты прогнозирования и построения диаграммы фазового комплекса системы $K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ при $0^\circ C$ методом трансляции. Для этого как исходные данные использованы фазовые равновесия изотермы $0^\circ C$ неинвариантных точек четырёхкомпонентных систем, составляющих исследуемую пятикомпонентную систему. Эти данные взяты из [7] и скомпанованы в таблице 1.

Таблица 1 – Равновесные твердые фазы неинвариантных точек системы $K, Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ при $0^\circ C$ на уровне четырёхкомпонентного состава

| Неинвариантные точки | Равновесные твердые фазы | Неинвариантные точки | Равновесные твердые фазы |
|---|--------------------------|--|--------------------------|
| Система $KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$ | | E_7^4 | $Kp+Ше+Mg \cdot 12$ |
| E_1^4 | $Би+Kp+Ca \cdot 6$ | E_8^4 | $Би+Kp+Mg \cdot 12$ |
| E_2^4 | $Си+Kp+Ca \cdot 6$ | Система $K, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ | |
| Система $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$ | | E_9^4 | $Гп+Си+K \cdot 1$ |
| E_3^4 | $Гп+Ше+K \cdot 1$ | E_{10}^4 | $Гп+Си+Ca \cdot 6$ |
| E_4^4 | $Гп+Ше+Mg \cdot 12$ | Система $Mg, Ca \parallel SO_4, Cl-H_2O$ | |
| Система $K, Mg \parallel SO_4, Cl-H_2O$ | | E_{11}^4 | $Би+Гп+Mg \cdot 12$ |
| E_5^4 | $Си+Ше+K \cdot 1$ | E_{12}^4 | $Би+Гп+Ca \cdot 6$ |
| E_6^4 | $Си+Kp+Ше$ | | |

В таблице 1 и далее E обозначает инвариантную точку, где её верхней индекс – это показатель компонентной системы, а нижний индекс – это показатель порядкового номера точек. Принять следующим условные обозначения равновесных твердых фаз: Би – бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$); Кр – карналит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$); Си – сильвин (KCl); Гп – гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Ше – шенит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$); Mg·12 – $MgSO_4 \cdot 12H_2O$; Ca·6 – $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; К·1 – $K_2SO_4 \cdot H_2O$.

По данным таблицы 1 построена диаграмма фазового комплекса системы $K, Mg, Ca || SO_4, Cl - H_2O$ при $0^\circ C$ на уровне четырёхкомпонентного состава в виде развёртки призмы (рисунок 1).

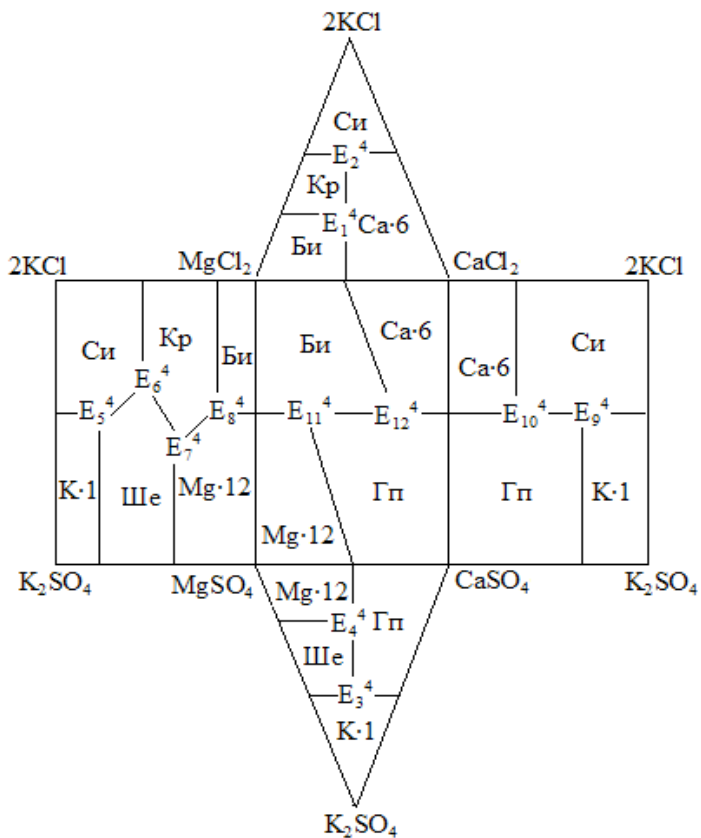


Рисунок 1 – Строение диаграммы фазового комплекса системы $K, Mg, Ca || SO_4, Cl - H_2O$ при $0^\circ C$ на уровне четырёхкомпонентного состава в виде развёртки призмы

Как видно, поля кристаллизации некоторых равновесных твёрдых фаз в разных четырёхкомпонентных системах идентичны. Для унификации построенной диаграммы, без ущерба на её информативности, можно объединить эти поля кристаллизации. Тогда получил схематическую [8] диаграмму фазовых равновесий исследуемой системы (рисунок 2).

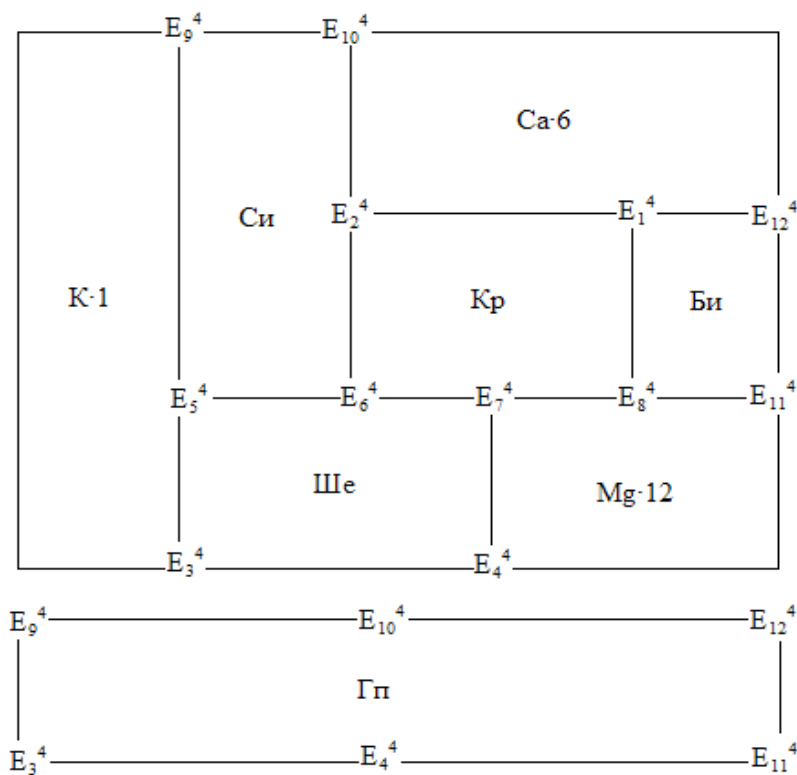
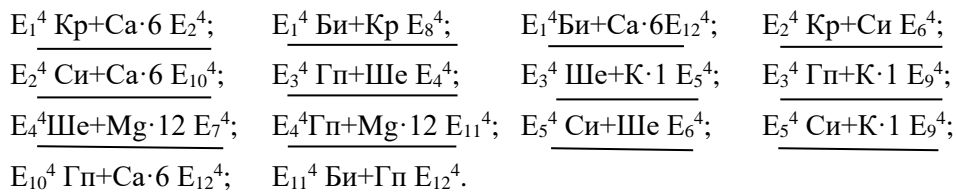


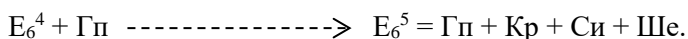
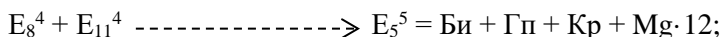
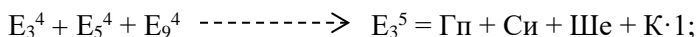
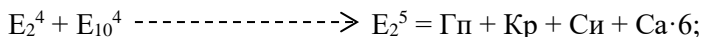
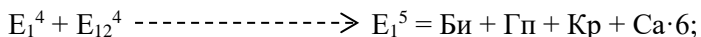
Рисунок 2 – Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы К, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава, построенная методом трансляции

На рисунке 2 отражены все геометрические образы (инвариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля), характерные для системы К, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O при 0 °С и их взаимное расположение. Характерные для дивариантных полей равновесные твёрдые фазы показаны на рисунке 2. Характерные для четверных равновесные твёрдые фазы приведены в таблице 1. Моновариантные кривые, проходящие между четверными инвариантными точками, характеризуются следующими фазовыми составами осадков:



Трансляция четверных инвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава сопровождается их трансформацией (превращением) в моновариантные кривые, т.е. они увеличивают свою размерность на единицу за

счет концентрации добавленного пятого компонента. В таких трансформированных формах они, в соответствии со своими топологическими свойствами и с соблюдением правала фаз, участвуют в формировании нонвариантных точек уровня пятикомпонентного состава. Математически это можно выразить как сочетание четверных нонвариантных точек равноименных четверных систем, отличающихся друг от друга на одну фазу:



Как видно, из 6 пятерных нонвариантных точек 5 образованы путем «сквозной» трансляции и 1 путем «односторонней» трансляции [3] четверных нонвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава. На основе полученных данных построена совмещённая диаграмма фазового комплекса системы $\text{K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровнях четырёх-пятикомпонентного составов (рисунок 3).

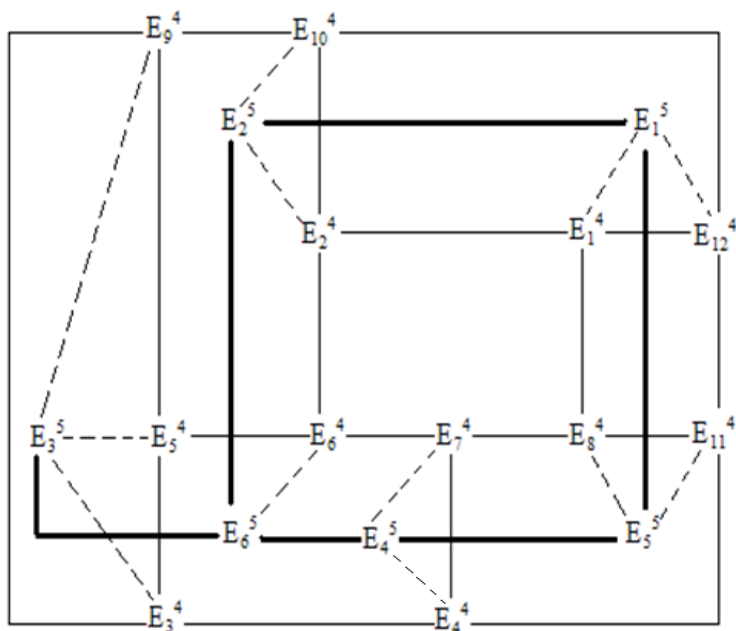
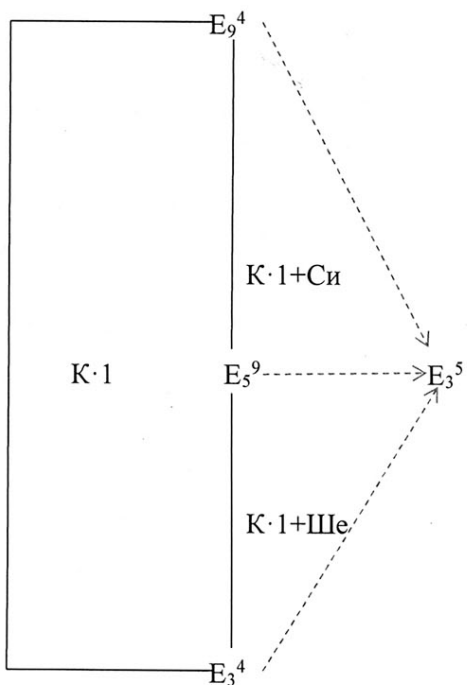
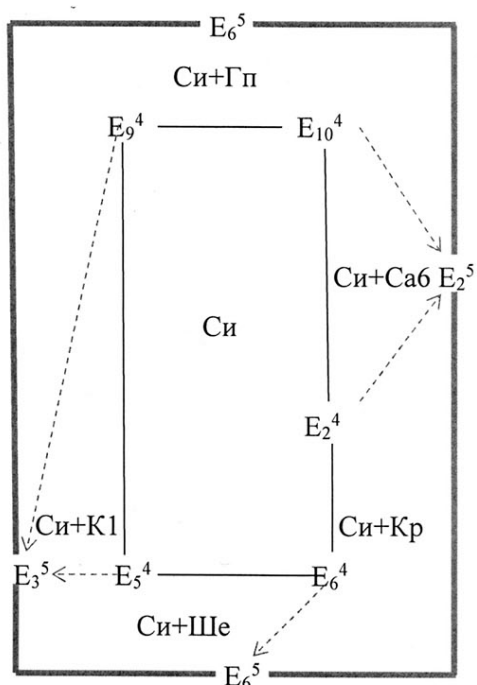


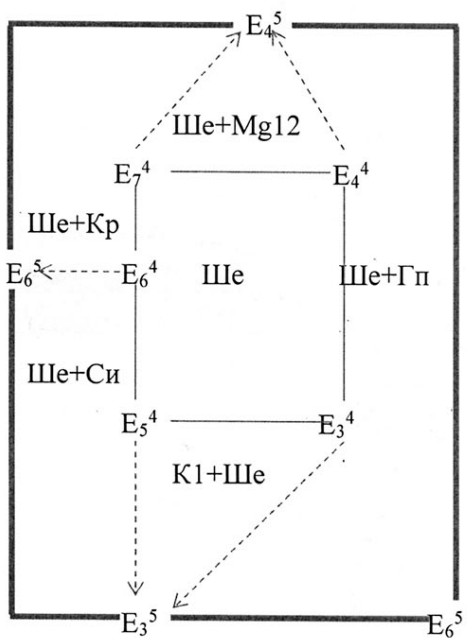
Рисунок 3 – Совмещённая диаграмма фазового комплекса системы $\text{K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при 0°C на уровнях четырёх-пятикомпонентного составов, построенная методом трансляции



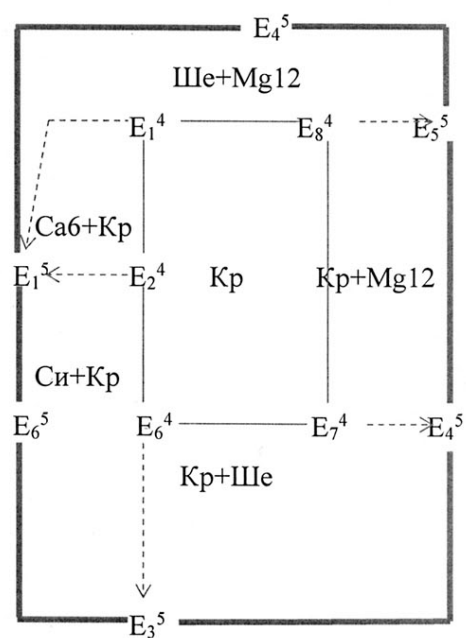
I)



II)



III)



IV)

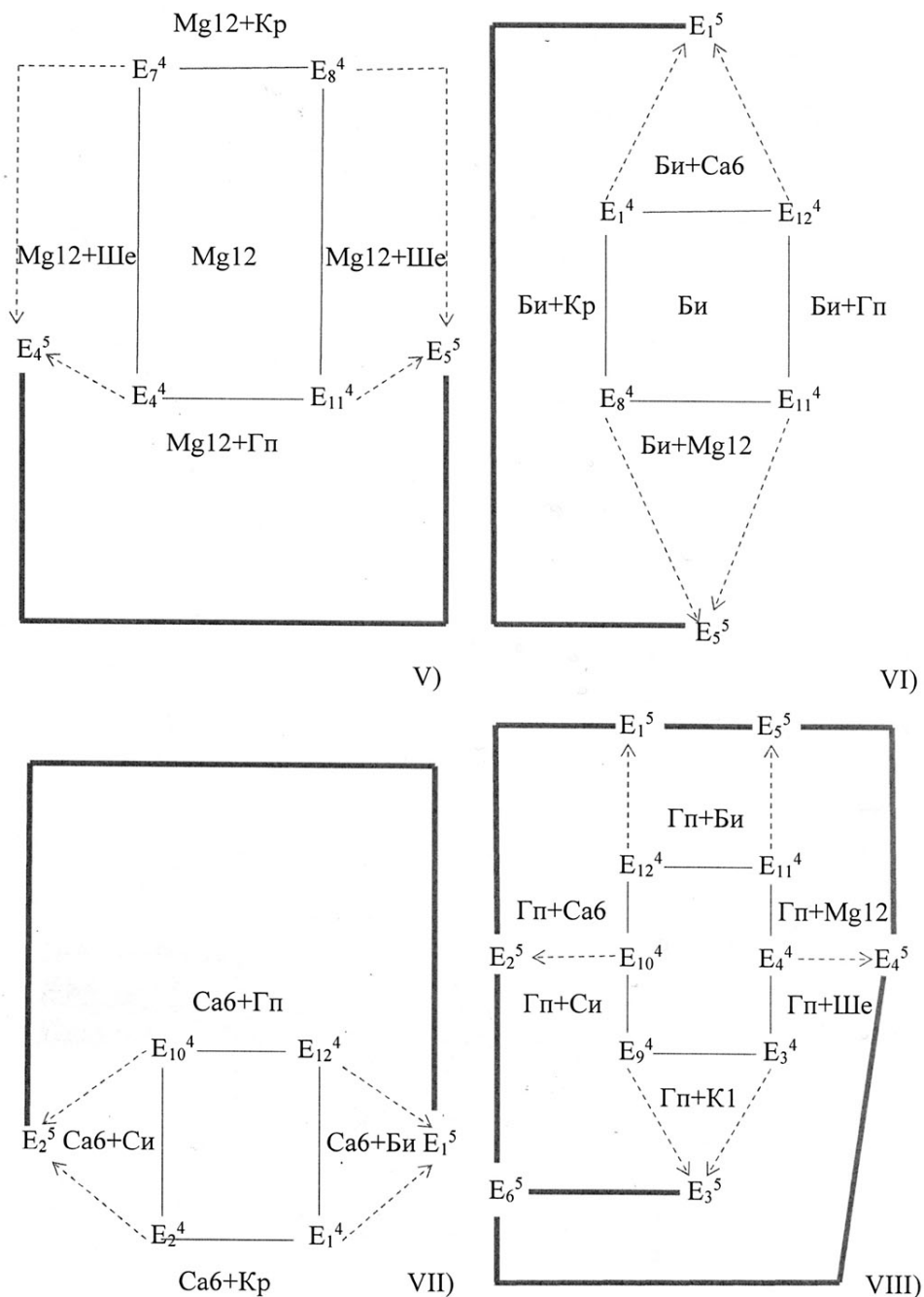
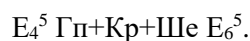
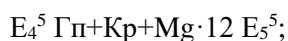
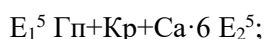


Рисунок 4 – Фрагменты совмещенной диаграммы фазового комплекса системы $K, Mg, Ca || SO_4, Cl - H_2O$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ по областям кристаллизации отдельных равновесных твердых фаз: I – $K_2SO_4 \cdot H_2O$ (К·1); II – KCl (Си); III – $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (Ше); IV – $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Кр); V – $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ (Mg·12); VI – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Би); VII – $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (Ca·6); VIII – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Гп)

На рисунке 3 тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырехкомпонентного состава. Пунктирные линии со стрелками обозначают моновариантные кривые уровня пятикомпонентного состава. Они образованы при трансляции четверных невариантных точек на уровень пятикомпонентного состава. Стрелка на этих кривых указывает на направления трансляции. Фазовый состав осадков этих кривых идентичен фазовому составу четверных невариантных точек, при трансляции которых образованы. Полуэвперные сплошные линии также являются моновариантными кривыми уровня пятикомпонентного состава. Они проходят между пятерными невариантными точками и характеризуются следующим фазовым составом осадков:



При необходимости построенную совмещенную диаграмму (рисунок 3) можно фрагментировать по областям кристаллизации отдельных равновесных твердых фаз (рисунок 4).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горощенко Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. – Киев: Наук. думка, 1978. – 490 с.
 [2] Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 264 с.
 [3] Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. – М., 1987. 28 с. – Деп. ВИНТИ АН СССР 20.12.1987 г. № 8990-B87.
 [4] Курнаков Н.С. // Докл. АН СССР. – 1939. – Т. 25, № 5. – 384 с.
 [5] Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 562 с.
 [6] Горощенко Я.Г. Солиев Л. // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 7. – С. 1676.
 [7] Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – СПб.: Химиздат, 2004. – Т. II, кн. 1-2. – 1248 с.
 [8] Солиев Л. // Журнал неорганической химии. – 1988. – Т. 33, № 5. – С. 1305.

REFERENCES

- [1] Goroshenko Ya.G. Physicochemical analysis of homogeneous and heterogeneous systems. Kiev: Nauk. Dumka. 1978. 490 p.
 [2] Goroshenko Ya.G. Mass-centric method of imaging multicomponent systems. Kiev: Nauk. Dumka. 1982. 264 p.
 [3] Soliev L. Prediction of the structure of phase equilibrium diagrams of multicomponent water-salt systems by the translation method. M.: 1987. 28 p. Dep. VINITI AN SSSR 20.12.1987. No. 8990-B87.
 [4] Kurnakov N.S. // Dokl. Academy of Sciences of the USSR. 1939. Vol. 25, No. 5. 384 p.
 [5] Kurnakov N.S. Introduction to physical and chemical analysis. M.; L.: Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR. 1940. 562 p.
 [6] Goroshenko Ya.G., Soliev L. // Journal of Inorganic Chemistry. 1987. Vol. 32, No. 7. P. 1676.
 [7] Handbook of experimental data on the solubility of multicomponent water-salt systems. SPb.: Khimizdat, 2004. Vol. II, book 1-2. 1248 p.
 [8] Soliev L. // Journal of Inorganic Chemistry. 1988. Vol. 33, No. 5. P. 1305.

Резюме

Л. Солиев, М. Т. Жұмаев, И. О. Фрицкий

ЖҮЙЕНІҢ ФАЗАЛЫҚ КЕШЕНІНІҢ ҚҰРЫЛЫМЫ K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O, 0°C

Аударма әдісі 0, g кезінде K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O жүйесінің геометриялық кескіндеріндегі фазалық тепе-теңдікті болжады. 0 °C кезінде зерттелетін жүйе 6 инвариантты нүктенің, 18 моновариантты қисықтың және 15 дивариантты өрістің болуымен сипатталатындығы анықталды. Алынған мәліметтер негізінде 0, K кезіндегі K, Mg, Ca || SO₄, Cl-H₂O жүйесінің фазалық кешенінің диаграммасы құрылып, диварианттық өрістермен, сондай-ақ бөлек тепе-теңдік қатты фазалардың кристалдану өрістерімен бөлшектенеді.

Түйін сөздер: аударма әдісі, фазалық кешен, жүйе, фазалық тепе-теңдік, диаграмма, геометриялық кескіндер, инвариантты нүктелер, моновариантты қисықтар, диварианттық өрістер.

Summary

L. Soliev, M. T. Jumaev, I. O. Fritskiy

STRUCTURE OF THE PHASE COMPLEX
OF THE SYSTEM K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O AT 0°C

The translation method predicted phase equilibria on geometric images of the system K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O at 0°C. It was found that at 0 °C the studied system is characterized by the presence of 6 invariant points, 18 monovariant curves and 15 divariant fields. Based on the data obtained, a diagram of the phase complex of the K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O at 0°C and fragmented by divariant fields, as well as crystallization fields of individual equilibrium solid phases, was constructed.

Key words: translation method, phase complex, system, phase equilibriya, diagram, geometric images.

Information about authors:

| | |
|---|--|
| <i>Soliev Lutfullo</i> | Doktor of Chemical Sciences, Professor of the Department of «General and Inorganic Chemistry» of the Tajik State Pedagogical University named after Sadriiddin Aini, Honored Worker of Science and Technology of Tajikistan. Dushanbe, Tajikistan; soliev.lutfullo@yandex.com; https://orcid.org/0000-0002-0376-7309 |
| <i>Jumaev Maruffjon Tagoymurotovich</i> | Candidate of Chemistry, Associate professor of the Department of «General and Inorganic Chemistry» of the Tajik State Pedagogical University named after Sadriiddin Aini. Dushanbe, Tajikistan; jumaev_m@bk.ru; https://orcid.org/0000-0003-3797-9710 |
| <i>Fritsky Igor Olegovich</i> | Doktor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Honored Worker of Science and Technology of Ukraine. Kiev, Ukraine; ifritsky@univ.kiev.ua; http://orcid.org/0000-0002-1092-8035 |

UDC 662.749

A. M. IMANGAZY^{1,2}, *B. KAIDAR*²¹ Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Republic of Kazakhstan;² Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan.

*E-mail: kazpetrochem@gmail.com

OBTAINING CARBON FIBERS BASED ON COAL TAR BY ELECTROSPINNING METHOD

Abstract. This research discusses the use of coal-processing wastes of the Shubarkol Deposit (Karaganda region, Kazakhstan) to produce valuable materials such as carbon fibers. Annually «Shubarkol Komir» JSC alone produces up to 35,000 tons of coal tar as byproduct. In this experiment, mesophase pitch was obtained by coal tar heat treatment at 200 °C. By cracking mesophase pitch into the pieces with the addition of poly (methyl methacrylate) as fiber-forming material and 1,2-dichloroethane as solvent, the spinnable solution was prepared. The elemental analysis of the mesophase pitch showed that the heat treatment up to 200 °C does not contribute to the full elimination of sulfur containing components that influence the forming of mesophase. From the Raman spectra of the pitch, the D peak appearance at $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ and G peak at $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ responsible for carbon products. Carbon fibers with an average diameter of 2.5-3.3 μm were obtained by electrospinning technique in laboratory settings.

Keywords: coal tar, pitch, electrospinning, carbon fibers.

Coal is primarily used and has been known for thousands of years as a fuel. Moreover, the invention of the steam engine also increased the coal consumption. As of 2018, coal remains an important fuel resource as it supplied about 25% [1]. The product of coal pyrolysis - coal coke - for its excellent efficiency in adsorption and process ability has found application in chemical industry, steel and cast-iron manufacturing, *etc.* During coal coking process, coal gas, aromatics mixture, ammonia water and coal tar are extracted. Coal tar pitch is a possible precursor for carbon fiber production [2,3]. By further coal tar processing, valuable products such as benzene, toluene, xylenes, *etc.*, as well as sleeper impregnation oil, plastics, pitched-based electrodes, binding pitch, carbon fibers, *etc.* might be produced [4,5].

Republic of Kazakhstan, according to the British Petroleum Statistical Review 2020, in terms of proven coal reserves, ranked as 10th in the world (2.4% of global reserves) and the 9th among countries in terms of coal output (2.08% of world production) [6]. The production of this huge amount of coal requires the development of a waste-free technology based on its deep processing. Spinnable mesophase pitch could be converted into target products with high economic demand such as

carbon fibers. The production of carbon fibers finds a wide application in medicine, biotechnology, energy, in treatment facilities, in construction to obtain composite materials, aerospace *etc.* [7].

A product of coal tar processing is pitch. The two basic types of pitch are anisotropic (mesophase) and isotropic (non-mesophase). The commonly used method for converting isotropic pitch into mesophase pitch by pyrolysis. Manufacture of mesophase by pyrolysis involves heating it under an inert gas such as nitrogen for approximately 40h. The optically isotropic material is transformed into an optically anisotropic liquid stage mesophase by the heat treatment [8].

Carbon fibers are promising materials that outperform other materials in their unique characteristics such as high chemical resistance, high tensile strength, light weight and low coefficient of thermal expansion [9-11]. These fibers could be obtained by electrospinning method. The technique of electrospinning is a complex physicochemical process that depends on many factors and, primarily, on the choice of the precursor and its preparation [12,13]. Polymers are the most widely used fiber-forming materials. In our research we used poly (methyl methacrylate) as fiber-forming material as common and available polymer. The main goal of this work was to obtain fibers from coal-processing wastes such as coal tar using electrospinning method [14].

The physicochemical characteristics of the feedstock and the temperature regime of its processing affect the occurrence of mesophase changes. The quality of the pitch is determined by the presence of sulfur-containing components and insoluble residues [15,16].

In this research, carbon fibers were produced with the thinner diameters of 2.5-3.3 μm by electrospinning method. The transition of carbon pitch into the mesophase structure occurs through the formation of an intermediate isotropic-mesophase structure under the influence of temperature. Coal tar heat treatment up to 200°C led to the complete removal of sulfur content in mesophase pitch. The process of the mesophase formation is influenced by the initial composition of the original pitch and also by the presence of heteroatoms in the pitch content. The heteroatoms in the molecule of the resulting pitch affects the formation of the mesophase itself. An increase in the content of oxygen and sulfur in obtained pitch affects the graphitability of the system, which sharply decreases, for example, with a sulfur content of 5-9%, the formed carbon does not form a graphite structure. This effect of sulfur is explained by the occurrence of reactions of dehydrogenation and crosslinking of layers of macromolecules in crystallites and, as a result, by a decrease in their mobility [17].

Carbon fibers are an extremely important carbon material, which are mostly used for the production of composite, heat-shielding, chemically resistant and other types of carbon fiber reinforced plastics. Fibers based on poly(acrylonitrile) are relatively expensive. The solution to the problem is to develop a technology for the production of mesophase pitch as a raw material for the production of high-modulus, high-strength carbon fibers based on cheap raw material as coal tar for producing carbon fibers with high physical and mechanical properties.

EXPERIMENTAL PART

Materials. Coal tar formed during the coking of Shubarkol deposit coals was used. Some characteristics of coal tar: viscosity at 80 °C – 3.0 conventional degrees, density at 20 °C – 1060 kg/m³, coking capacity – 2.0-3.5%; flash point – 115 °C; softening temperature – 65 °C. As a solvent, we used 1,2-dichloroethane(Sigma-Aldrich, Germany). Poly (methyl methacrylate) (Sigma-Aldrich, Germany) was used as a binder.

Methods of Analysis. To determine the surface structure and morphology of the obtained carbon fibers we used Quanta 200i 3D scanning electron microscope (FEI Company, USA); accelerating voltage 30 kV (provided by the National Nanotechnology Laboratory at the al-Farabi Kazakh National University). For registration of Raman spectra, we used an Integra Spectra probe-scanning microscope by a laser with a wavelength of 473 nm. The sample was supported as a thin replica on a glass substrate. The CCD3spectral detector had the wavelength of $\lambda = 632.8$ nm (20 mV) with the spectral line width of 2.08 cm⁻¹. Device parameters: power 35 mW, solid-state laser, grating600/600 (provided by the National Nanotechnology Laboratory at the al-Farabi Kazakh National University).

Preparation of mesophase pitch. Mesophase pitch was obtained by coal tar heat treatment at 200 °C with a heating rate of 15 °C/min by holding at 200 °C for 3 hours in an argon medium. Argon consumption was 80 cm³/min.

The heat treatment was conducted in a quartz reactor (figure 1) with diameter of 30 mm. Then the reactor was cooled and coal tar pitch was removed.

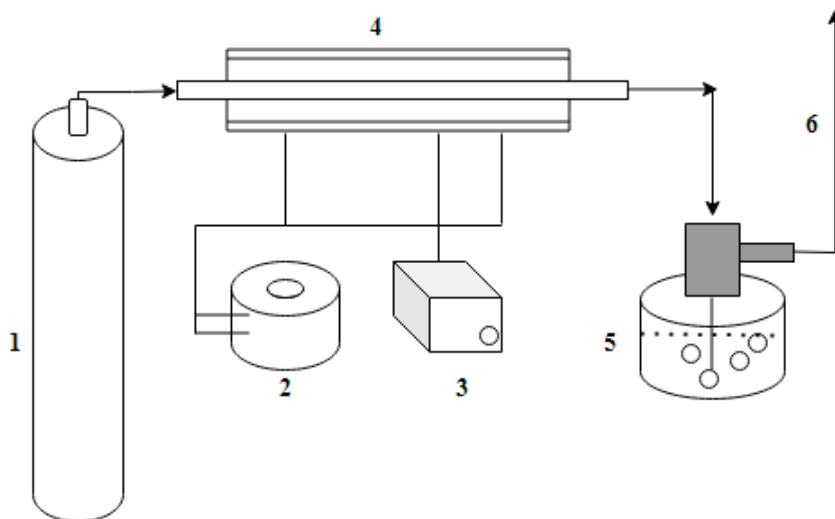


Figure 1 – Schematic diagram of laboratory installation for coal tar pitch obtaining:

- 1 - gas cylinder with argon; 2 - laboratory autotransformer; 3 – thermostat;
- 4 – quartz reactor; 5 – gas outlet flask controller; 6 – gas outlet

Heat treatment of the original coal tar turned it from a viscous state to a solid one, and the final product increased in volume. Removal of low-boiling fractions in the form of vapours led to the formation of mesophase pitch with a porous structure as a friable spongy material.

Preparation of carbon fibers. The electrospinning method as a complex physicochemical process depends on many factors and, largely, on the choice of the precursor and its preparation. Polymers are the widely used fiber-forming materials. In our research we used poly(methyl methacrylate) as a binder.

The technological scheme of carbon fibers production from coal tar consists of the following stages: preparation of raw materials at 200 °C; dissolving of pitch and poly (methyl methacrylate) in 1,2-dichloroethane; electrospinning process; stabilization of the obtained fibers in an oxygen atmosphere, carbonization in an inert atmosphere.

For the process of electrospinning, the obtained pitch was crushed and 1,2-dichloroethane was added. For uniforming, the resulting mixture was placed for 25 minutes in an ultrasonic bath. Poly (methyl methacrylate) as a binder was also mixed with 1,2-dichloroethane and put in an ultrasonic bath for 25 minutes. Their common mixture in 1:1 ratio was placed in an ultrasonic bath for 35 minutes.

The process of electrospinning (figure 2) occurs when the electric field among the electrodes and the electrostatic forces between the charges accumulated in the spinning solution overcome the surface tension of the solution. The action of the repulsive force between the same charges stretches the viscoelastic flow of the



Figure 2 – Electrospinning installation

molding solution. Figure 6 shows the obtained fibers with a diameter of 2.5-3.3 μm , where the structural elements take the form of filamentary formations with some defects.

RESULTS AND DISCUSSION

A sample of coal tar before and after the heat treatment process was weighed to determine the post-treatment mass loss. It was found that the weight loss during heat treatment at 200 $^{\circ}\text{C}$ was 50% of the original weight. This is because heat treatment leads to the removal of volatile fractions from coal tar.

The results of the elemental analysis showed the elemental composition of obtained coal tar pitch composed by weight percentage (wt.%): C – 91,04%; O – 8,72%; S – 0,24%. Figure 4 shows the optical microscopy image of coal tar pitch after the heat treatment at 200 $^{\circ}\text{C}$.

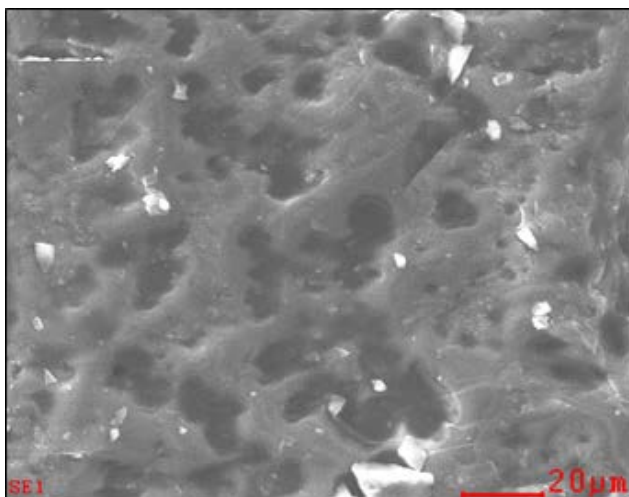


Figure 4 – Optical microscopy image of coal tar pitch after heat treatment at 200 $^{\circ}\text{C}$

The process of mesophase formation depends not only on the initial pitch composition, but also on the presence of heteroatoms in pitch molecules. An increase in the content of oxygen- and sulfur-containing compounds in pitch reduces the graphitability of the system and the resulting carbon does not form a graphite structure. This effect of the sulfur-containing component is explained [16] by the occurrence of dehydrogenation and cross-linking of macromolecule layers in crystallites and, as a result, by a decrease in their mobility.

Figure 5 shows a Raman spectrum, which makes it possible to evaluate the effect of heat treatment on the degree of graphitization of the initial coal tar, where the peaks D and G characterize the carbon materials [17]. The peak position of G ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) with the I_G intensity of 600 units indicates the formation of nanocrystalline mesophase centers; the D peak at $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ with the I_D intensity of 393. The intensity of G is higher than D indicating the less disorder due to defects.

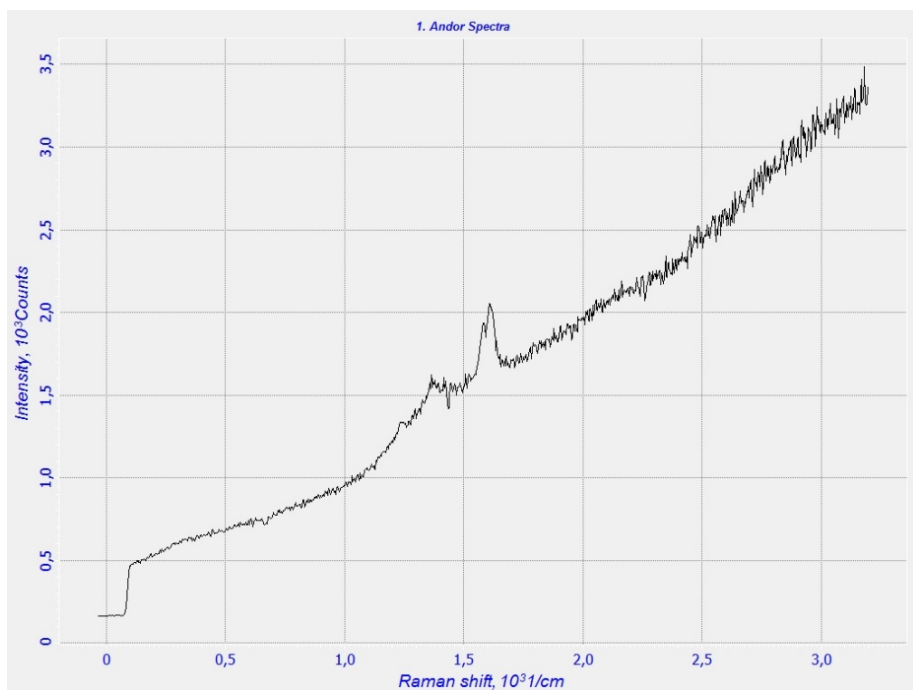


Figure 5 – Raman spectrum of coal tar pitch pyrolyzed at 200°C

SEM image analysis of carbon fibers (figure 6) obtained from coal tar pitch showed that the diameters of the obtained short carbon fibers were in average 2.5-3.3 μm .

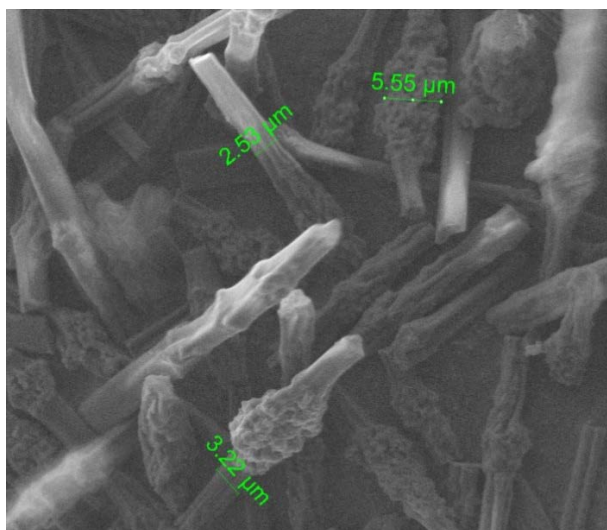


Figure 6 – Electron microscopic images of carbon fibers

To improve the strength characteristics, the resulting fibers were subjected for oxidation in the air stream at 200 °C for 1 hour. The carbonization of the obtained fibers was carried out in a nitrogen atmosphere. The carbonized fibers were then graphitized under tension by passing the electric current through them while electrical heating occurred.

The interest in the manufacture of carbon fibers is due to the fact that the mechanical properties of these materials, such as tensile strength, bending and compression, increase the elastic moduli with a decrease in fiber diameter and achieve a theoretical limit when the nanoscale level is reached[18].

Conclusion. Our research confirms the possibility of using Shubarkol Deposit coal-processing wastes to manufacture useful materials of high added value, such as carbon fibers, by means of electrospinning. Finally, we have obtained carbon fibers with a diameter of 2.5-3.3 μm in laboratory settings.

This technique allows useful materials to be produced from waste from coal mining. It would be possible to obtain useful materials for further use in the manufacture of carbon fibers outside laboratory conditions through the processing of Shubarkol coals into pitch. Further process changes are needed for industrial-scale applications.

REFERENCES

- [1] The official web site of the International Energy Agency (IEA) <https://www.iea.org/>
- [2] Kim B.J., Kil H., Watanabe N., Seo M.H., Kim B.H., Yang K.S., Kato O., Miyawaki J., Mochida I., Yoon S.H. // *Curr Org Chem.* 2013, 17, 1463. <http://doi.org/10.2174/1385272811317130013>
- [3] Zhu J., Park S.W., Joh H.I., Kim H.C., Lee S. // *Carbon Lett.* 2013, 14, 94. <http://doi.org/10.5714/CL.2013.14.2.094>
- [4] <https://www.erg.kz/ru/news/693>
- [5] Derbyshire F., Andrews R., Jacques, D. Jagtoyen M., Kimber G., Rantell T. // *Fuel.* 2001, 80, 345. [http://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00099-5](http://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00099-5)
- [6] <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>
- [7] Forintos N., Czigány T. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 162, 331. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.098>
- [8] Aldosari S.M., Khan M., Rahatekar S. // *Journal of Materials Research and Technology.* 2020, 9(4), 7786. <http://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.037>
- [9] Doshlov O.I., Kondrat'ev V.V., Ugap'ev A.A. et al. // *Coke Chem.* 58, 32-38 (2015). <https://doi.org/10.3103/S1068364X15010020>
- [10] Frank E., Steudle L.M., Ingildeev D., J. M. Spörl, M. R.:Buchmeiser, *AngewChemInt Ed.*, 2014, 53, 5262. <http://doi.org/10.1002/anie.201306129>
- [11] Yang K.S., Kim B.H., Yoon S.H. // *Carbon Lett.* 2014, 15, 162. <http://doi.org/10.5714/CL.2014.15.3.162>
- [12] Mochida I., Toshima H., Korai Y., Matsumoto T. // *J Mater Sci.* 1988, 23, 670. <https://doi.org/10.1007/BF01174704>
- [13] Zhiyuan C., He J., Fengwen Z., Yuexing L., Yong L., Huilin Y. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2014, 79, 587. <http://doi.org/10.2298/jsc130702150z>

[14] Yoo M.J., Ko H.J., Lim Y.S., Kim M.S. // Carbon Lett. 2014, 15, 247. <http://dx.doi.org/10.5714/CL.2014.15.4.247>

[15] Yermagambet B., Kazankapova M., Nauryzbaeva A., Mansurov Z., Smagulova G., Kaidar B. // News of the NAS of RK. Ser. of Geo. Tech. Sc. 2019, 4, 436. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-170X.101>

[16] Park S. Carbon Fibers, Springer Netherlands, Incheon, Republic of Korea (South Korea). 2015, 337. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-9478-7>

[17] Filippov M.M. Ramanovskaya spektroskopiya kak metod izucheniya gluboko ugleficrovannogo organicheskogo veshchestva // Russia, Petrozavodsk, 2014, 1, 115. <http://igkrc.ru/assets/publication/trudy-2014-1-p115-134.pdf>

[18] Severyuhina A.N., Svenskaya Yu. I, Gorin D.A. // Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya Fizika. 2013, 13(2), 67.

Резюме

А. М. Имангазы, Б. Қайдар

КӨМІР АШЫҒЫНДА ЭЛЕКТРОСПИНДЕЛУ ӘДІСІ МЕНЕН КӨМІРТЕК ЖИБАСЫН ӨНДІРУ

Бұл зерттеуде Шұбаркөл кен орнының (Қарағанды облысы, Қазақстан) көмір өндірісінің қалдықтарын көміртекті талшықтар сияқты құнды материалдар өндірісінде қолдану мүмкіндігі қарастырылған. «Шұбаркөл Көмір» АҚ жыл сайын қосымша өнім ретінде 35 мың тоннаға дейін көмір шайыр өндіреді. Біздің зерттеуімізде мезофаза қадамы көмір шайырларын 200 °С температурада өңдеу арқылы алынды. Алынған мезофаза қадамын талшық түзуші материал ретінде поли (метилметакрилат) және еріткіш ретінде 1,2-дихлорэтан қосып фракцияларға бөлшектеу арқылы электрошығуға арналған ерітінді дайындалды. Мезофаза қадамының элементтік талдауы көрсеткендей, 200°С дейінгі термиялық өңдеу мезофазаның түзілуіне әсер ететін күкірті бар компоненттердің толық кетуіне ықпал етпейді. Шайырдың Раман спектрлерінен D шыңы 1370 см⁻¹-де, ал G шыңы шамамен 1600 см⁻¹ деңгейінде байқалатынын көруге болады, бұл көміртекті компоненттерінің бар екендігін көрсетеді. Зертханалық жағдайда көміртекті талшықтар орташа диаметрі 2,5-3,3 мкм болатын электрлі иіру арқылы алынды.

Түйін сөздер: көмір шайыры, шайыр, электроспиринг, көміртекті талшықтар.

Резюме

А. М. Имангазы, Б. Қайдар

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Рассматривается возможность использования отходов угледобычи месторождения Шубарколь (Қарағанды облысы, Қазақстан) в производстве ценных материалов, таких как углеродные волокна. Ежегодно АО «Шубарколь Комир» производит до 35 тыс. т каменноугольной смолы в качестве побочного продукта. В исследу-

довании мезофазный пек был получен термообработкой каменноугольной смолы при 200 °С. Путем дробления полученного мезофазного пека на фракции с добавлением поли (метилметакрилата) в качестве волокнообразующего материала и 1,2-дихлорэтана в качестве растворителя приготовлен раствор для электроспиннинга. Элементный анализ мезофазного пека показал, что термообработка до 200°С не способствует полному удалению серосодержащих компонентов, влияющих на образование мезофазы. Из спектров комбинационного рассеяния смолы видно, что пик D наблюдается при 1370 см⁻¹, а пик G – около 1600 см⁻¹, что указывает на присутствие углеродных составляющих. Углеродные волокна в лабораторных условиях были получены со средним диаметром 2,5-3,3 мкм методом электроспиннинга.

Ключевые слова: каменноугольная смола, пек, электроспиннинг, углеродные волокна.

Information about authors:

| | |
|-----------------------|---|
| <i>Imangazy Aldan</i> | Scientific Researcher. «Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov» JSC, Laboratory of Synthesis and Physicochemistry of Polymers, Almaty, Republic of Kazakhstan; kazpetrochem@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-7834-1022 |
| <i>Kaidar Bayan</i> | Scientific Researcher. Non-commercial joint-stock company «Al-Farabi Kazakh National University», Department of Chemistry and Chemical Technology, Almaty, Republic of Kazakhsta; kaydar.bayan@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-6327-7531 |

УДК 543.054/.132.4:541.49

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ^{1,*}, Б. ТОТХУСҚЫЗЫ²,
Л. К. ЫСҚАҚ², Т. АСКАР², Ю. В. ГРАЖУЛЯВИЧЮС³

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

²Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Республика Казахстан;

³Каунас технологический университет, Каунас, Литва.

*E-mail: jumadilov@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Аннотация. Изучено дистанционное взаимодействие между слабым полиэлектролитом полиакриловой кислоты (гПАК) и слабым полиоснованием полиэтиленimina (гПЭИ) в зависимости от времени при их различных мольных соотношениях и состояниях в водной среде. Для прогнозирования возможности активации изучаемых гидрогелей проведены исследования электрохимических свойств методом кондуктометрии и рН метрии. При рН измерении установлено, что 24 ч рН имеют самые низкие значения, указывающее на высокое содержание ионов H^+ в водной среде. Изучены зависимости удельной электропроводности, максимальные значения при соотношениях 3:3 (гПАК:гПЭИ) и оно совпадает с результатом рН от соотношения компонентов. Полученные результаты указывают на то, что в данной интерполимерной системе происходят значительные изменения в электрохимических, конформационных значениях исходных макромолекул в интерполимерной системе. Таким образом, исследования показали наличие удаленного взаимодействия между гидрогелями и их взаимной активации. С ростом содержания одного из гидрогелей в растворе наблюдается значительное увеличение набухания гидрогелей пропорционально концентрации второго компонента, что указывает на их взаимную активацию.

Ключевые слова: интергелевые системы, полиакриловая кислота, полиэтиленimin, электропроводность, рН.

Введение. Интерполимерные системы образуются благодаря вторичным взаимодействиям между макромолекулами, таким как водородная связь, силы электростатической природы, силы Ван-дер Ваальса, гидрофобные взаимодействия. Полимерные гели представляют собой набухшие в растворителе длинные полимерные цепи, сшитые друг с другом поперечными ковалентными связями (сшивками) в единую пространственную сетку.

Водорастворимые полимеры благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и электролитов

завоевали прочное положение во многих областях науки и техники (медицине, сельском хозяйстве, строительстве, целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности). К числу неоспоримых достоинств относится также то, что их применение не вызывает загрязнения окружающей среды и не связано с использованием токсичных, огне- и взрывоопасных растворителей [1-4]. Наибольшей практической ценностью обладают водорастворимые полимеры с комплексообразующими группами, способные образовывать устойчивые хелатные комплексные соединения с ионами металлов. Структурные формулы важнейших представителей класса водорастворимых комплексообразующих полимеров (полиэтиленимина, полиакриловой кислоты, поливинилового спирта, поли-4-винилпиридин) и комплекса полиэтиленимина с ионами редкоземельных металлов. В связи с этим была поставлена задача по изучению электрохимических, конформационных и объемно-гравиметрических свойств интергелевой системы, состоящей из гидрогелей полиакриловой кислоты (гПАК) и полиэтиленимина (гПЭИ).

Полиакриловая кислота была выбрана в качестве основного материала в этом исследовании из-за ее высокого сходства с водой и коммерческой доступности. Поскольку полиакриловая кислота не обладает достаточной механической прочностью в набухшем состоянии, то была рассмотрена структура взаимопроникающей интреполимерной системы. Полиэтиленимин (ПЭИ) был выбран в качестве второго гидрогеля, поскольку он обладает рядом выгодных свойств, таких как высокая гидрофильность, биосовместимость, термическая стабильность, а также коммерческая доступность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование: Для измерения электропроводности был использован кондуктометр «МАРК 603» (Россия) рН-метр Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария). Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания (α) определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZUAY220(Япония).

Материалы: Исследования проводили в среде дистиллированной воды. Гидрогели полиакриловой кислоты были синтезированы в присутствии сшивающего агента N,N-метилен-бисакриламида и окислительно-восстановительной системы $K_2S_2O_8$ – $Na_2S_2O_3$ при температуре 65-70⁰С [5-6].

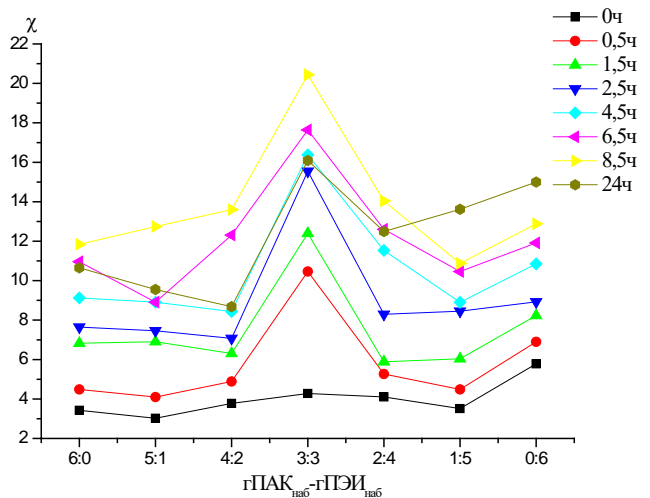
Коэффициенты набухания гидрогелей составляли $K_H(\text{гПАК}) = 39,7$ г/г, $K_H(\text{гПЭИ}) = 9,2$ г/г. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Степень набухания гидрогелей при определении их исходных конформационных свойств была рассчитана по формуле:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

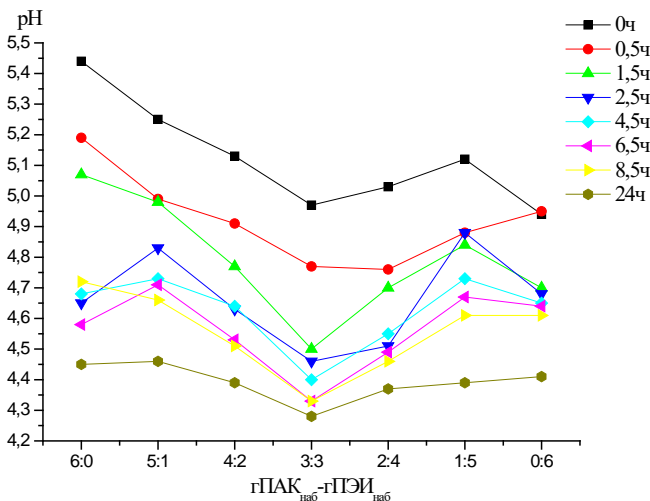
где m_1 – вес сухого гидрогеля; m_2 – вес набухшего гидрогеля [7-12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для интергелевой системы, составленной из сухих и набухших гидрогелей наблюдается дальнейшее увеличение электропроводности растворов по мере роста времени дистанционного взаимодействия. Взаимодействие между гидрогелями в интергелевой системе изучали методами рН-метрии и кондуктометрии (рисунки 1, 2).



a



б

Рисунок 1 – Зависимость удельной электропроводности (а) и рН (б) водных растворов от мольного соотношения во времени гПАК_{наб}-гПЭИ_{наб}

Как видно из рисунка 1, электропроводность набухших гидрогелей возрастает со временем для всех соотношений гидрогелей гПАК_{наб}:гПЭИ_{наб}. Высокие значения электропроводности в точке максимума указывают на высокие концентрации носителей зарядов.

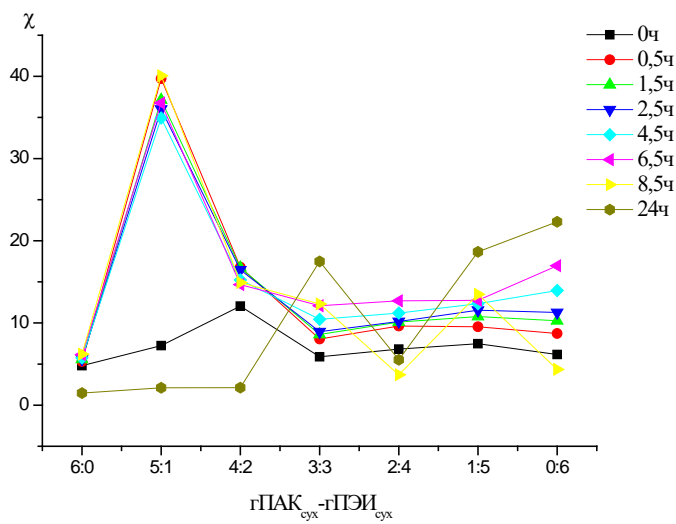
В системе присутствует слабое полиоснование гидрогель полиэтилен-имин, которое может легко присоединить H^+ ионы и перейти в заряженное состояние. Этот процесс должен привести к снижению концентрации ионизованных частиц в растворе. Появление максимума электропроводности при соотношении гидрогелей 3:3 можно объяснить низкой концентрацией гетероатомов азота в растворе, так как концентрация полиоснования намного меньше концентрации поликислоты. Снижение электропроводности с ростом содержания этиленimina может быть объяснено увеличением количества гетероатомов азота, ассоциирующихся с протоном. При эквимольном соотношении гПАК:гПЭИ электропроводность достигает минимума, что обусловлено доминированием процесса ассоциации протона над процессом диссоциации карбоксильных групп. С увеличением мольного соотношения полиоснования следовало бы ожидать существенного снижения электропроводности за счет связывания отщепленных протонов атомами азота полиэтиленimina.

Зависимость изменения концентрации ионов водорода и удельной электропроводности от мольного соотношения набухших гидрогелей во времени представлена на рисунке 1 (а,б). Как видно, при соотношениях 3:3 (гПАК:гПЭИ) из набухших гидрогелей интергелевая система в водной среде обладает аномальной удельной электропроводностью и снижением рН. При соотношениях гПАК-гПЭИ 5:1 и 1:5 наблюдается увеличение рН растворов.

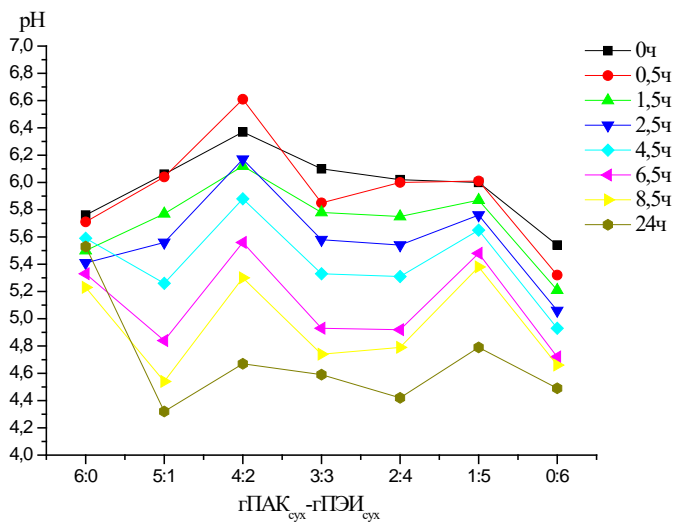
Высокие значения рН при соотношениях гПАК_{наб}-гПЭИ_{наб} 1:5 и 5:1 указывают на то, что в растворе преобладает гидроксил – ионы. Это возможно в случае протекания реакции, при которой в раствор выделяются гидроксильные анионы (взаимодействие атома азота с молекулой воды), параллельно с ней протекает другая реакция, в результате чего свободный протон связывается с азотом и концентрация положительно заряженных ионов в растворе резко снижается.

Из рисунка 2 мы видим, электропроводность сухих гидрогелей сначала возрастает со временем для всех соотношений и уменьшается со временем гПАК_{сух}:гПЭИ_{сух}.

Как и в случае с сухими гидрогелями, происходит выделение ионов водорода в раствор со временем. Причиной является их взаимная активация гидрогелей в интергелевых парах, в результате которой происходит протонизация полиоснования. Минимальные значения концентрации H^+ (рисунок 2) наблюдаются в присутствии только полиоснования (соотношение 0:6), что обусловлено связыванием протонов. Также низкие значения концентрации протонов наблюдаются при соотношении 5:1 при 24 ч дистанционного взаимодействия гидрогелей. Причиной этого является разрушение внутримолекулярных ассоциатов. При других соотношениях ионы водорода выделяются в раствор, что приводит к уменьшению рН со временем.



a



б

Рисунок 2 – Зависимость удельной электропроводности (а) и pH (б) водных растворов от мольного соотношения во времени гПАК_{сух}-гПЭИ_{сух}

Заключение. Было изучено дистанционное взаимодействие между слабым полиэлектролитом полиакриловой кислоты (гПАК) и слабым полиоснованием полиэтиленimina (гПЭИ) в зависимости от времени при их различных мольных соотношениях и состояниях в водной среде.

При рН измерении установлено, что 24 ч рН имеют самые низкие значения, указывающее на высокое содержание ионов H^+ в водной среде. Изучена зависимость удельной электропроводности, максимальные значения при соотношениях 3:3 (ПАК:ПЭИ) и оно совпадает с результатом рН от соотношении компонентов.

Полученные результаты указывают на то, что в данной интерполимерной системе происходят значительные изменения в электрохимических, конформационных значениях исходных макромолекул в интерполимерной системе. Таким образом, исследования показали наличие удаленного взаимодействия между гидрогелями и их взаимной активацией.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Imangazy A.M., Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Zhora A.D. «Remote interaction» effect of polymer hydrogels on samarium ions sorption // Материалы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, Россия, 9-13 Сентябрь 2019. – Т. 2b, секция 2. – С. 154.
- [2] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of Polymethacrylic Acid and Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine Hydrogels Remote Interaction in an Aqueous Medium // Ж. Chem.-Chem. Eng. – 2014. – Vol. 8, No. 3. – P. 265-269.
- [3] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvinylpyridines International // Конференция Литовского химического общества “Chemistry and Chemical Technology” материалы Международной конференции, Каунас, Литва, 2014. – С. 226-229.
- [4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in intergel systems in cerium ions sorption process // Химический Журнал Казахстана. – 2018. – № 2. – С. 254-262.
- [5] Yskak L.K., Dzhumadilov T.K., Myrzahmetova N.O., Suberlyak O.V. Features of distance interaction and mutual activation of hydrogel polymethacrylic acid and anionite AV-17 // Карагандинский Государственный Университет им. Е.А. Букетова. Материалы Международного симпозиума по специальным полимерам. – 2019. – С. 106.
- [6] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum from solution, which contains ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid: hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Chemistry and industrial techniques for chemical engineers / A.K. Naghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. – AAP press, 2020. – С. 149-174.
- [7] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M. Features of sorption of rare-earth metals of cerium group by intergel systems based on polyacrylic acid, polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Вестник Караганда. Серия Химия. – 2020. – Т. 98, № 2. – С. 58-67.
- [8] Saparbekova I.S., Suberlyak O.V., Yskak L.K., Malimbayeva Z.B., Myrzahmetova N.O., Dzhumadilov T.K. Some features of the remote interaction of KU 2-8 cation exchanger with AV-17 anion exchanger // Международная научно-техническая конференция «Современные технологии производства и переработки полимерных материалов» сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 87.
- [9] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M., Myrzahmetova N.O., Saparbekova I. «Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions» // Chemistry and Chemical Technology. – 2019. – С. 451-458.
- [10] Totkhuskyzy B., Dzhumadilov T.K., Gražulevičius J.V. Some peculiarities of the interaction of scandium and yttrium ions with activated hydrogels // Карагандинский Государственный Университет им. Е.А. Букетова. Материалы Международного симпозиума по специальным полимерам. – 2019. – С. 104.

[11] Jumadilov T.K., Malimbayeva Z.B., Yskak L.K., Myrzahmetova N.O., Imangazy A., Suberlyak O.V. Sorption activity of interpolymer systems and molecularly imprinted polymers Based on vinyl monomers in relation to rare-earth and transition metal ions. // X Международная научно-техническая конференция "Прогресс в нефтегазовой промышленности и нефтехимии" (APGIP-10) Украина, Львов, Май18–23, 2020. – С. 212-216.

[12] Totkhuskyzy B., Yskak L.K., Saparbekova I.S., Myrzahmetova N.O., Jumadilov T.K., Gražulevicius J.V. Features of the extraction of yttrium and lanthanum with an intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // Вестник Караганда. Серия Химия. – 2020. – № 1(97). – С. 60-67. – DOI 10.31489/2020Ch1/60-67

REFERENCES

[1] Imangazy A.M., Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Zhora A.D. «Remote interaction» effect of polymer hydrogels on samarium ions sorption // Proceedings of XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry, Saint-Petersburg, Russia, 9-13 September 2019. Vol. 2b, section 2. P. 154.

[2] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of Polymethacrylic Acid and Poly-2-Methyl-5-Vinylpyridine Hydrogels Remote Interaction in an Aqueous Medium // J. Chem.-Chem. Eng. 2014. Vol. 8, No. 3. P. 265-269.

[3] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvinylpyridines International // Conference of Lithuanian Chemical Society "Chemistry and Chemical Technology" Proceedings of the International Conference, Kaunas, Lithuania, 2014. P. 226-229.

[4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in intergel systems in cerium ions sorption process // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. No. 2. P. 254-262.

[5] Yskak L.K., Dzhumadilov T.K., Myrzahmetova N.O., Suberlyak O.V. Features of distance interaction and mutual activation of hydrogel polymethacrylic acid and anionite AV-17 // E. A. Buketov Karagandy State University Institute of polymer materials and technology international science and technology center. Proceedings of the international symposium on specialty polymers. 2019. P. 106.

[6] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum from solution, which contains ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid: hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Chemistry and industrial techniques for chemical engineers / A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. AAP press, 2020. P. 149-174.

[7] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M. Features of sorption of rare-earth metals of cerium group by intergel systems based on polyacrylic acid, polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. 2020. Vol. 98, No. 2. P. 58-67.

[8] Saparbekova I.S., Suberlyak O.V., Yskak L.K., Malimbayeva Z.B., Myrzahmetova N.O., Dzhumadilov T.K. Some features of the remote interaction of KU 2-8 cation exchanger with AB-17 anion exchanger // International Scientific And Technical Conference «Modern Technologies Of Production And Processing Of Polymeric Materials» Collection of Abstracts. 2019. P. 87.

[9] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M., Myrzahmetova N.O., Saparbekova I. «Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions» // Chemistry and Chemical Technology. 2019. P. 451-458.

[10] Totkhuskyzy B., Dzhumadilov T.K., Gražulevicius J.V. Some peculiarities of the interaction of scandium and yttri ions with activated hydrogels // E. A. Buketov Karagandy State University Institute of polymer materials and technology international science and technology center. Proceedings of the international symposium on specialty polymers. 2019. P. 104.

[11] Jumadilov T.K., Malimbayeva Z.B., Yskak L.K., Myrzahmetova N.O., Imangazy A., Suberlyak O.V. Sorption activity of interpolymer systems and molecularly imprinted polymers Based on vinyl monomers in relation to rare-earth and transition metal ions // X International Scientific-

Technical Conference "Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry" (APGIP-10) Ukraine, Lviv, May 18–23, 2020. P. 212-216.

[12] Totkhuskyzy B., Yskak L.K., Saparbekova I.S., Myrzakhmetova N.O., Jumadilov T.K., Gražulevicius J.V. Features of the extraction of yttrium and lanthanum with an intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // «Chemistry» series. 2020. No. 1(97). P. 60-67. DOI 10.31489/2020Ch1/60-67

Резюме

Т. К. Джумадилов, Б. Тотхусқызы, Л. К. Ысқақ, Ю. В. Гражулявичюс

ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ МЕН ПОЛИЭТИЛЕНИМИН ГИДРОГЕЛЬДЕРІНІҢ ҚАШЫҚТЫҚТАН ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Әлсіз полиэлектролит полиакрил қышқылы(гПАК) мен әлсіз полинегіз полиэтилениминнің (гПЭИ) уақытқа байланысты әртүрлі моль қатынасы мен сулы ортадағы күйі қашықтықтан өзара әрекеттесуді зерттеді. Зерттелетін гидрогельдердің активтену мүмкіндігін болжау үшін электрохимиялық қасиеттерді кондуктометрия және рН метрия әдісімен зерттеу жүргізілді. рН өлшеу барысында 24 сағат уақытта рН ең төменгі мәндерге ие, бұл дегеніміз сулы ортада H^+ иондарының жоғары мөлшерібар екендігі анықталды. Меншікті электр өткізгіштіктің тәуелділігі зерттелді, 3:3 (ПАК:ПЭИ) қатынасындағы жоғары және ол компоненттер қатынасындағы рН нәтижесімен сәйкес келеді. Алынған нәтижелер интерполимерлі жүйеде бастапқы макромолекулалардың электрохимиялық, конформациялық мәндерінде айтарлықтай өзгерістер болатындығын көрсетті. Осылайша, гидрогельдер мен олардың өзара активтенуі арасындағы қашықтықтан өзара әрекеттесудің зерттеулер барысында анықталды. Ерітіндідегі гидрогельдердің біреуінің мөлшерінің жоғарылауымен гидрогельдердің ісінуі екінші компоненттің концентрациясына пропорционалды түрде едәуір артады, бұл олардың өзара активтенуін көрсетеді.

Түйін сөздер: интергелдік жүйелер, полиакрил қышқылы, полиэтиленмин, электрөткізгіштік, рН.

Summary

T. K. Jumadilov, B. Totkhuskyzy, L. K. Yskak, J. V. Gražulevicius

FEATURES OF REMOTE INTERACTION OF POLYACRYLIC ACID AND POLYETHYLENIMINE HYDROGELS

The remote interaction between a weak polyacrylic acid polyelectrolyte (gpac) and a weak polyethyleneimine polybase (gpei) is studied as a function of time at their different molar ratios and states in an aqueous medium. To predict the possibility of activation of the studied hydrogels, electrochemical properties were studied by conductometry and pH metry. During pH measurement, it was found that 24 hours of pH have the lowest values, indicating a high content of H^+ ions in the aqueous medium. The dependence of the specific electrical conductivity, the maximum value at the ratio of 3:3 (PAC:PEI) and it coincides with the result of pH from the ratio of components. The obtained results indicate that significant changes in the electrochemical and conformational values of the initial

macromolecules in the interpolymer system occur in this interpolymer system. Thus, studies have shown on the presence of a remote interaction between hydrogels and their mutual activation. With an increase in the content of one of the hydrogels in the solution, a significant increase in the swelling of hydrogels is observed in proportion to the concentration of the second component, which indicates their mutual activation.

Keywords: intergel systems, polyacrylic acid, polyethylenimine, electrical conductivity, pH.

Information about authors:

| | |
|---|--|
| <i>Jumadilov Talkybek Kozhatayevich</i> | Doctor of Chemical Sciences, professor, A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, the Republic of Kazakhstan; jumadilov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-9505-3719 |
| <i>Totkhuskyzy Bakytgul</i> | Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; bakytgul.sakenova@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-8119-668X |
| <i>Yskak Laila Kinyazkyzy</i> | Ph.D. student, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; leilakinyazovna@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-5581-6918 |
| <i>Askar Togzhan</i> | Master, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; togzhan.askar.98@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-0051-8005 |
| <i>Grazulevicius Juozas Vidas</i> | Professor of Chemical Engineering, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania; juozas.grazulevicius@ktu.lt; https://orcid.org/0000-0002-4408-9727 |

UDC 66.046.44: 631.851

M. A. ZHOLMAGANBETOVA^{1,*}, *S. USMANOV*², *Sh. BAYBASHCHAEVA*²,
*K. U. MAKHMUDOV*³, *R. U. MAKHMUDOV*³, *H. USMANOV*³

¹ Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, Republic of Kazakhstan;

² A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan;

³ LLP "Scientific and Production Association" Ana-Zher ", Almaty, Republic of Kazakhstan.

*E-mail: marzhan.zholmaganbetova.75@mail.ru

**RESEARCH OF PRODUCTION TECHNOLOGIES,
MICROBIOLOGICAL AND AGROCHEMICAL CHARACTERISTICS
OF FERTILIZERS BASED ON MONO-, DICALCIUM PHOSPHATE
WITH ZINC PHYTO-COMPOUND**

**Communication 2. Study of microbiological and agrochemical
characteristics of a composition based on mono-, dicalcium phosphate
with a phytocompound of zinc**

Abstract. On model soil samples, the positive effect of the composition based on mono-, dicalcium phosphates with a phytocompound of zinc on the number of soil microorganisms affecting the nitrogen and phosphorus nutrition of plants and the accumulation of easily hydrolyzable nitrogen and mobile forms of phosphorus pentoxide in the soil was established. Achieved: an increase in the number of nitrogen-fixing microorganisms in comparison with the standards in 3.14-3.2 times and phosphate-mobilizing 3.4-3.42 times; accumulation of soil 11.5-12.7% of easily hydrolyzable nitrogen and 6.9-8.1% of mobile forms of phosphorus pentoxide. In the reference variants, there is a decrease in the content of phosphorus pentoxide mobile forms by 6.9-8.3%, which is associated with the retrogradation of phosphorus pentoxide. A decrease in the number of oligotrophs and denitrifiers, decomposing humus, and nitrate nitrogen of the soil by 2.18-2.15 times and 2.5-2.56 times is the basis for the preservation of soil fertility. Under the conditions of a micro-plot experiment, it was determined that the compositions containing a Phyto compound of zinc provide an increase in the yield of raw cotton in comparison with the standards – mono-, dicalcium phosphates 3.9 and 4.3 c/ha. The data obtained are in good agreement with phenological observations, the content of nutrients in the middle of the growing season, and the results of microbiological studies.

Keywords: monocalcium phosphate, dicalcium phosphate, zinc phytocompounds.

One of the main disadvantages of phosphorus-containing fertilizers is the low utilization rate of nutritious phosphorus pentoxide, which does not exceed 20-22% [1-2]. The fact of low efficiency of phosphorus pentoxide fertilizers is associated with its retrogradation in the soil with the formation of compounds not assimilated by the plant.

The purpose of this communication is to study the microbiological and agrochemical characteristics of the basis of mono-, dicalcium phosphate with the phytocomposition of zinc.

Tasks: a study on model soil samples the effect of compositions based on mono-, dicalcium phosphate and zinc phytocompounds on the number of soil microorganisms, accumulation of nitrogen and phosphorus pentoxide in the soil; studying the microbiological and agrochemical characteristics of the compositions on a micro-plot experiment on sowing cotton [3-4].

1. Study of the microbiological characteristics of fertilizer compositions on model soil samples, determination of the accumulation of nitrogen and phosphorus pentoxide in soil. In model soil samples, the effect of mixtures of ammonium nitrate (AN) and monocalcium phosphate (MPP), AC and dicalcium phosphate (DCP), compositions of MCP with a phyto zinc compound (PZC) and DCP with PZC on the number of soil microorganisms providing plant nutrition and decomposing nitrogen was studied soil, as well as the accumulation of nitrogen phosphorus pentoxide in the soil.

Input parameters for research:

1. Soil from - for sowing cotton, containing N-22.5 mg/kg of soil. P_2O_5 – 15.1 mg/kg soil, humus – 1.5%;
2. A mixture of ammonium nitrate and monocalcium phosphate (mass ratio N: P_2O_5 = 1: 0.5, the amount of N is 200 kg/ha, P_2O_5 is 100 kg/ha);
3. A mixture of ammonium nitrate and dicalcium phosphate (mass ratio N: P_2O_5 = 1: 0.5, the amount of N is 200 kg/ha, P_2O_5 is 100 kg/ha);
4. A fertilizer composition obtained on the basis of ammonium nitrate and monocalcium phosphate with a phyto-zinc compound (mass ratio N: P_2O_5 = 1: 0.5, the amount of N-200 kg/ha, P_2O_5 -100 kg/ha);
5. Fertilizer composition obtained on the basis of ammonium nitrate and dicalcium phosphate with a phyto-zinc compound (mass ratio N: P_2O_5 = 1: 0.5, amount of N-200 kg/ha, P_2O_5 -100 kg/ha).

Research output parameters:

1. The number of soil microorganisms providing nitrogen and phosphorus nutrition, as well as decomposing humus and nitrate nitrogen of soils.
2. Accumulation of nitrogen and phosphorus pentoxide in soil. Experimental conditions: The test samples were introduced into the soil with a moisture content of 16.8%, mixed and placed in a thermostat, kept for 30 days at a temperature of 25°C; to maintain stable soil moisture, water was added to a moisture content of 16.8%; every 10 days, the content in the soil of easily hydrated nitrogen and mobile forms of phosphorus pentoxide was determined; at the end of the growing season, the number of microorganisms in the soil was determined, the number of soil microorganisms providing nitrogen and phosphorus nutrition, mineralizing humus and decomposing the nitrate-nitrogen of the soil.

Tables 1 show the obtained results of changes in the content of easily hydrolyzable nitrogen and the mobile form of phosphorus pentoxide in model soil samples. It was found that at the end of the experiment in the samples using a

mixture of mono-, dicalcium phosphates and ammonium nitrate, a decrease in the content of easily hydrolyzable nitrogen by 1.5-3.9% and a mobile form of phosphorus pentoxide by 6.9-8.3%, and in the case of mono- and dicalcium phosphates of zinc phytocompounds there is an increase in the content of easily hydrolyzable nitrogen by 11.5-12.7% and mobile forms of phosphorus pentoxide – 6.9-8.1%.

Table 1 – Changes in the content of easily hydrolyzable nitrogen and mobile form of phosphorus pentoxide in model soil samples

| № | Etalons | Times of Day | | | | | | | |
|---|---|--------------|-------------------------------|------|-------------------------------|------|-------------------------------|------|-------------------------------|
| | | 0 | | 10 | | 20 | | 30 | |
| | | N | P ₂ O ₅ | N | P ₂ O ₅ | N | P ₂ O ₅ | N | P ₂ O ₅ |
| 1 | Etalon-1 soil + MPP + AC N: P ₂ O ₅ = 1:0.5 | 25,2 | 17,2 | 24,8 | 16,6 | 24,5 | 16,0 | 24,2 | 15,8 |
| 2 | Etalon-2 soil + DPP + AS N: P ₂ O ₅ = 1:0.5 | 25,2 | 17,2 | 25,3 | 16,8 | 25,0 | 16,4 | 24,8 | 16,0 |
| 3 | Soil + MPP FSC + AS N: P ₂ O ₅ = 1: 0.5 | 25,2 | 17,2 | 27,1 | 17,9 | 27,8 | 18,3 | 28,1 | 18,6 |
| 4 | Soil + DPP FSTS + AS N: P ₂ O ₅ = 1:0.5 | 25,2 | 17,2 | 27,3 | 17,8 | 27,9 | 18,0 | 28,4 | 18,4 |

The fact of a decrease in the content of easily hydrolyzable nitrogen and phosphorus pentoxide (table 2) in the case of standard fertilizers and an increase in the use of a composition based on mono-, dicalcium phosphates with Phyto-zinc microorganisms, an increase in the number of oligotrophs and denitrifiers that decompose humus and nitrate nitrogen of the soil, then when using compassion-based on mono-, dicalcium phosphates with a phytocompound of zinc (options 3 and 4), an increase in the number of reducing and phosphate-mobilizing microorganisms occurs, a decrease in the number of oligotrophs and nitrate soil nitrogen.

Table 2 – The effect of mono-, dicalcium phosphates with a phytocompound of zinc on the number of soil microorganisms

| Options | The number of soil microorganisms, million CFU in 1.0 g of soil | | | |
|---|---|----------------------|-------------|--------------|
| | freeliving | phosphate-mobilizing | oligotrophs | denitrifiers |
| Control-soil | 0,46 | 0,58 | 8,4 | 6,8 |
| Etalon-1 Soil + MPP + AS N: P ₂ O ₅ = 1:0.5 | 0,48 | 0,60 | 12,7 | 16,3 |
| Etalon-2 Soil + DPP + AS N: P ₂ O ₅ = 1:0.5 | 0,47 | 0,61 | 12,3 | 16,4 |
| Soil + MPP FSC + AS N: P ₂ O ₅ = 1: 0.5 | 1,51 | 2,08 | 5,8 | 6,4 |
| Soil + DPP FSC + AS N: P ₂ O ₅ = 1: 0.5 | 1,52 | 2,09 | 5,7 | 6,2 |

The data obtained are of great theoretical and practical importance for the creation of a new class of phosphorus-containing fertilizers that ensure the preservation of soil fertility, increase the efficiency of phosphorus pentoxide fertilizers and obtain high-quality crop yields.

2. Study of the microbiological and agrochemical characteristics of the compositions on a micro-plot experiment on cotton crops. A micro-plot experiment with three replicates was laid in 2019. The experiment is placed in one tier, the size of the plots is 8 m², the area for the experiment is 96 m². mono-, dicalcium phosphates and their compositions with a phyto-zinc compound were introduced before sowing on April 28, 2019, in combination with harrowing, ammonium nitrate - on June 24, 2019, at the beginning of the budding phase. The agrotechnical of the experiment is generally accepted for the Maktaaral cotton-growing zone. The sowing of seeds was carried out on April 29, 2019. cotton seeds Maktaaral-4005, first reproduction. The micro plot experiment scheme is shown in table 3.

Table 3 – Scheme of micro-plot experiment on light gray soil during cotton cultivation

| № | Options | The introduction of the AU in terms of the N phase of budding, g / 8 m ² | Application of MPP, DPP and their composition in terms of P ₂ O ₅ before sowing, g / 8 m ² |
|---|--|---|---|
| 1 | Etalon-1. MPP + AS N: P ₂ O ₅ = 1: 0.5 | 160 | 80 |
| 2 | Etalon-2. DPP + AS N: P ₂ O ₅ = 1: 0.5 | 160 | 80 |
| 3 | MPP FSC + AS N: P ₂ O ₅ = 1: 0.5 | 160 | 80 |
| 4 | DPP FSTS + AS N: P ₂ O ₅ = 1: 0.5 | 160 | 80 |

Table 4 presents the results of phenological observations, plant growth and development, and the yield of raw cotton. From the data obtained, it follows that the development of plants is ahead in growth in the case of variants where compositions containing a phyto compound of zinc were used, characterized by the height of the main stem, the number of buds, fruit branches, and bolls [5]. If the average yield in the reference variants has a value of 25.7 c/ha, then the compositions containing a phytocompound of zinc provided a yield of raw cotton of 29.6 and 30.0 c/ha, which provides an increase in yield of 3.9 and 4.3 c/ha or 15.1 and 16.7%.

Table 4 – Plant growth and development and the yield of raw cotton

| Options | Height of the main stem according to the growing season, cm | | The number of buds, pcs. | The number of fruit branches, pcs. | The number of boxes, pcs. | Productivity, c/ha | Average yield increase to benchmarks | |
|---------|---|---------|--------------------------|------------------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------------------------|---------|
| | 1.06.19 | 1.09.19 | | | | | 1.07.19 | 1.08.19 |
| Date | 1.06.19 | 1.09.19 | 1.07.19 | 1.08.19 | 1.09.19 | 20.10.19 | c/ha | % |
| 1 | 12,0 | 64,5 | 5,9 | 5,3 | 5,9 | 25,6 | - | - |
| 2 | 12,1 | 64,8 | 6,0 | 5,3 | 5,9 | 25,8 | | |
| 3 | 13,6 | 68,4 | 7,1 | 6,2 | 6,2 | 29,6 | 3,9 | 15,1 |
| 4 | 13,8 | 68,5 | 7,1 | 6,3 | 6,2 | 30,0 | 4,3 | 16,7 |

Analysis of soil and plants for the content of nutrients and the number of soil microorganisms in the middle of the growing season according to options (tables 5 and 6) is in good agreement with the data in table 5.

Table 5 – The content of nutrients in the soil (0.0-30.0 cm) and plants in the flowering phase of cotton (light gray soil) (mid-growing season)

| Options | Indicators | | | | | |
|---------|---------------|-------------------------------|------------------|----------|-------------------------------|------------------|
| | soil, mg / kg | | | Plant, % | | |
| | N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | N | P ₂ O ₅ | K ₂ O |
| 1 | 25,6 | 15,4 | 114,0 | 0,91 | 0,72 | 1,0 |
| 2 | 25,9 | 15,8 | 114,0 | 0,91 | 0,72 | 1,01 |
| 3 | 28,4 | 19,1 | 138,0 | 0,94 | 0,74 | 1,21 |
| 4 | 25,7 | 19,4 | 138,0 | 0,94 | 0,75 | 1,20 |

Table 6 – The effect of mono-, dicalcium phosphates with a phytocompound of zinc on the number of soil microorganisms

| Options | The number of soil microorganisms, million CFU in 1.0 g of soil | | | |
|---------|---|--------------------|-------------|--------------|
| | freeliving | phosphatmobilizing | oligotrophs | denitrifiers |
| 1 | 0,43 | 0,59 | 11,4 | 15,4 |
| 2 | 0,43 | 0,60 | 11,3 | 15,3 |
| 3 | 1,4 | 1,86 | 6,6 | 7,2 |
| 4 | 1,43 | 1,9 | 6,5 | 7,2 |

It has been shown that compositions containing zinc Phyto compounds (options 3 and 4) contribute to a greater accumulation of nutrients both in the soil and in plants, as well as the number of microorganisms that ensure the preservation of humus and nitrate-nitrogen in the soil [6-7].

Conclusions.

1. On model soil samples, the positive effect of a composition based on mono-, dicalcium phosphates with a phytocompound of zinc on an increase in the number of soil microorganisms affecting the nitrogen and phosphorus nutrition of a plant and a decrease in the number of oligotrophs and denitrifiers decomposing humus and nitrate nitrogen of the soil is shown. Accumulation of nitrogen and phosphorus pentoxide in the soil has been achieved.

2. Under the conditions of a micro-plot experiment, it was determined that the compositions containing a phytocompound of zinc provide an increase in the yield of raw cotton in comparison with the standards - mono-, dicalcium phosphates 3.9 and 4.3 c/ha. The data obtained are in good agreement with phenological observations, the content of nutrients in the middle of the growing season, and the results of microbiological studies.

REFERENCES

- [1] Usmanov S., Idrisov D.A., Issekeshv A.O. Restoration of soil fertility, protection and nutrition of plants. Strategic policy of LLP Agroindustrial Concern "Sunkar" in solving problems. Almaty, 2003. 404 p.
- [2] Usmanov S. Biologics and biofertilizers, soil fertility, harvest. Almaty, 2006. 222 p.
- [3] Andreev M.V. Technology of phosphorous and complex fertilizers / Andreev M.V., Brodsky A.A., S.D. M.: Chemistry, 1987. 464 p.
- [4] Straaten P.V. Agrogeology, The Use of Rocks for Crops. Enviroquest (pub.). 2007. Chapter 4. P. 87-164.
- [5] Fertilizers, their properties and uses / Under ed. D.A. Korenkova. M.: Kolos, 1982. 415 p.
- [6] Margolis F.G., Unanjanc T.P. Complex Fertilizer Manufacturing. M.: 1. Chemistry, 1968. 204 p.; U.S. Geological Survey, 2014. Mineral commodity summaries 2014: U.S. Geological Survey, 196 p.
- [7] Geological Survey. 2015. Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey, 196 p.

Резюме

*М. А. Жолмаганбетова, С. Усманов, Ш. Байбацаева,
К. У. Махмудов, Р. У. Махмудов, Х. Усманов*

МОНО-, ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТ, МЫРЫШ НЕГІЗІНДЕГІ
ФИТОТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫҢ АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖӘНЕ
МИКРОБИОЛОГИЯЛЫҚ, АГРОХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

Модельдік топырақ үлгілерінде жеңіл гидролизденетін азотқа және фосфор пентаоксидінің жылжымалы формаларына әсер ететін топырақ микроорганизмдерінің санына мырыш фитоқосылысы бар моно-, дикальций фосфаттары негізіндегі композицияның оң әсері анықталды.

Нәтижеде азотты бекітетін микроорганизмдер санын эталондармен салыстырғанда 3,14-3,2 есеге және фосфатмобилдеуші – 3,4-3,42 есеге арттыруға; топырақтың 11-11,5% жеңіл гидролизденетін азоттың және 7,98-8,14% фосфор пентаоксидінің жылжымалы нысандарының жинақталуына. Сонымен бірге топырақтың қарашірігі мен нитратты азотын ыдырататын олиготрофтар мен денитрификаторлар санының 2,18-2,15 есе және 2,5-2,56 есе төмендеуі топырақ құнарлылығын сақтаудың негізі болып табылады.

Эталондық нұсқаларда, фосфор пентаоксидінің ретроградациясымен байланысты оның жылжымалы нысандарының мөлшері 6,97-8,12%-ға төмендегені байқалады.

Микробөлшектік тәжірибе жағдайында құрамында мырыштың фитоқосылысы бар композициялар эталондар – моно-, дикальцийфосфаттар мен салыстырғандаштитті мақта дақылының өнінің артуын 3,9 ц/га және 4,3 ц/га анықталды. Алынған деректер фенологиялық бақылауларға, вегетациялық кезеңнің ортасында қоректік заттардың құрамына және микробиологиялық зерттеулердің нәтижелеріне сәйкес келеді.

Түйін сөздер: құрамында фосфор бар тыңайтқыштар, мырыш, моно-, дикальций фосфаты, фитоқосылыс, фитопрепараттар.

Резюме

*М. А. Жолмаганбетова, С. Усманов, Ш. Байбашчаева,
К. У. Махмудов, Р. У. Махмудов, Х. Усманов*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ И АГРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФИТОУДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОНО-, ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА С ФИТОСОЕДИНЕНИЕМ ЦИНКА

На модельных почвенных образцах установлено положительное влияние композиции на основе моно-, дикальцийфосфатов с фитосоединением цинка на численность почвенных микроорганизмов, влияющих на азотное и фосфорное питание растений и накопление в почве легкогидролизуемого азота и подвижных форм пентаоксида фосфора. Достигнуто: повышение численности азотфиксирующих микроорганизмов в сравнении с эталонами в 3,14-3,2 раза и фосфатмобилирующих – 3,4-3,42 раза; накопление в почве 11-11,5 % легкогидролизуемого азота и 7,98-8,14 % подвижных форм пентаоксида фосфора. При этом снижение численности олиготрофов и денитрификаторов, разлагающих гумус и нитратный азот почвы в 2,18-2,15 раза и 2,5-2,56 раза – основа сохранения почвенного плодородия.

В эталонных вариантах наблюдается снижение содержания подвижных форм пентаоксида фосфора на 6,97-8,12 %, что связано с ретроградацией пентаоксида фосфора. В условиях микроделяночного опыта определено, что композиции содержащие фитосоединение цинка обеспечивают прибавку урожая хлопка-сырца в сравнении с эталонами – моно-, дикальцийфосфатами 3,9 и 4,3 ц/га. Полученные данные хорошо согласуются с фенологическими наблюдениями, содержанием в середине вегетации питательных элементов и результатами микробиологических исследований.

Ключевые слова: фосфорсодержащие удобрения, цинк, моно-, дикальцийфосфат, фитосоединения, фитопрепараты.

Information about authors:

| | |
|---|---|
| <i>Zholmaganbetova Marzhan Amanbaevna</i> | PhD student, Kazakh National Women's Pedagogical University, Almaty, the Republic of Kazakhstan; marzhan.zholmaganbetova.75@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-7057-3969 . |
| <i>Usmanov Sultan</i> | Doctor of technical science, professor, "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences" JSC, Almaty, the Republic of Kazakhstan; usmanov_su@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-9747-3589 . |
| <i>Baybashchaeva Shinar</i> | Research associate, "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences" JSC, Almaty, the Republic of Kazakhstan; 78 bs.shinar@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6071-9362 . |
| <i>Makhmudov Kamal</i> | Senior researcher, LLP "Scientific and Production Association" Ana-Zher ", Almaty, Republic of Kazakhstan; k.mahmudov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-9963-6732 |
| <i>Makhmudov Ravshan</i> | Senior researcher, LLP "Scientific and Production Association" Ana-Zher ", Almaty, Republic of Kazakhstan; ravshan.m@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6076-3574 . |
| <i>Usmanov Hozra tSultanovich</i> | Candidate of technical science, Senior researcher, LLP "Scientific and Production Association" Ana-Zher ", Almaty, Republic of Kazakhstan; h.usmanov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-1669-357X . |

УДК 541.132/.132.4:541.49

Т.К. ДЖУМАДИЛОВ^{1,}, А.А. УТЕШЕВА²,
Р.Г. КОНДАУРОВ¹, Ю.В. ГРАЖУЛЯВИЧЮС³*

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

²АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан;

³Каунасский технологический университет, Каунас, Литва.

*E-mail: jumadilov@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ УРАНИЛА ИНТЕРПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМОЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА-ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН

Аннотация. Исследовано сорбционное извлечение ионов уранила интерполимерной системой, состоящей из гидрогеля полиметакриловой кислоты (гПМАК) и гидрогеля поли-4-винилпиридина (гП4ВП).

Были определены сорбционные и кинетические характеристики исходных полимеров и интерполимерной системы гПМАК-гП4ВП. Максимальная степень извлечения ионов уранила наблюдается в интерполимерной системе в пределах соотношений между 100%гПМАК и 67%гПМАК:33%гП4ВП по истечении 56 ч и составляет 82,8%, при этом степень связывания полимерной цепи составляет 9,97%, эффективная динамическая обменная емкость – 1,15 ммоль/г.

Полученные результаты указывают на изменения сорбционных свойств исходных полимерных гидрогелей в интерполимерной системе, что предоставляет возможность их применения для последующей разработки высокоэффективной сорбционной технологии извлечения ионов уранила.

Ключевые слова: интерполимерные системы, сорбция, гидрогели, полиметакриловая кислота, поли-4-винилпиридин, ион уранила.

Добыча руд, содержащих редкоземельные элементы, достаточно часто осложнена их радиоактивностью, что обусловлено наличием в них урана, тория и продуктов их полураспада.

В связи с этим на сегодняшний день актуальным стал вопрос очистки редкоземельных элементов от радиоактивных элементов, в частности от урана.

Уран из растворов можно извлекать посредством сорбции, экстракции и других методов. Из технологий экстракции и сорбции в настоящее время предпочтение отдается сорбционным методам. Сорбционные методы более экологичны и обладают малым числом технологических циклов по сравнению с экстракционными технологиями.

Процесс ионообменного извлечения урана основан на способности ионообменных смол селективно и количественно поглощать уран из растворов и пульп после выщелачивания. В сернокислых растворах шестивалентный уран может присутствовать в виде катиона уранила (UO_2^{2+}) и в виде анионных сульфатных комплексов ($[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$).

Целью нашей работы являлось изучение влияния исходного состояния функциональных гидрогелей на соотношения полимеров в интерполимерных системах, глубину сорбции ионов уранила при их взаимодействии с интерполимерными системами и возможности использования данных интерполимерных систем для извлечения урана из продуктовых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Массу сорбентов определяли взвешиванием на электронных аналитических весах MSE125P-100-DOSartoriusCubis (Германия).

Материалы. Исследования проводились в водной среде и в растворе б-водного нитрата уранила (концентрация по $\text{UO}_2^{2+} = 100$ мг/л). Был использован гидрогель поли-4-винилпиридин (П4ВП) компании Sigma-Aldrich, сшитый дивинилбензолом. Гидрогели полиметакриловой кислоты были синтезированы в присутствии сшивающего агента N,N-метилен-бис-акриламида и окислительно-восстановительной системы $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в водной среде. Синтезированный гидрогель ПМАК измельчался на мелкие дисперсии и был разделен по фракциям. В работе использованы фракции с размерами $250 < d < 425$ мкм. Степени набухания гидрогелей составляли $\alpha_{(\text{гПМАК})} = 21,05$ г/г, $\alpha_{(\text{гП4ВП})} = 3,22$ г/г.

Для исследовательской задачи из синтезированного гидрогеля ПМАК и П4ВП составляли интерполимерную пару гель полиметакриловой кислоты – гель поли-4-винилпиридин (гПМАК-гП4ВП).

Эксперимент. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Гидрогели ПМАК и П4ВП были взяты в набухом состоянии. Исследования интерполимерной системы выполняли в таком порядке: каждый гидрогель в сухом виде помещался в отдельные полипропиленовые сетки. Гидрогели ПМАК и П4ВП были предварительно оставлены в дистиллированной воде на сутки для набухания. Затем полипропиленовые сетки с набухшими гидрогелями помещали в стаканы с растворами б-водного нитрата уранила.

Изучение сорбционных свойств индивидуальных полимерных гидрогелей проводилось следующим образом:

1) Расчетное количество каждого гидрогеля (полиметакриловой кислоты, поли-4-винилпиридина) в сухом виде помещалось в полипропиленовые сетки.

2) Сорбция ионов уранила индивидуальными гидрогелями ПМАК, П4ВП проводилась на протяжении 56 ч. В течение этого времени отбирались аликвоты для последующего определения концентрации ионов уранила.

Изучение сорбционных свойств интерполимерных систем проводилось следующим образом:

1) Из синтезированного гидрогеля ПМАК и П4ВП была составлена интерполимерная система: гПМАК–гП4ВП;

2) Расчетное количество каждого гидрогеля в сухом виде помещалось в специальные полипропиленовые сетки;

3) Сорбция ионов уранила данными интерполимерными системами проводилась на протяжении 56 ч, отбирались аликвоты для последующего определения концентрации ионов уранила.

Методика определения ионов уранила. Измерение массовой концентрации урана выполняли объемным титано-фосфатно-ванадатным методом, основанным на окислительно-восстановительных свойствах урана (IV) и урана (VI) и реакциях его восстановления и окисления [1].

Степень извлечения (сорбции) ионов уранила была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} * 100\%,$$

где $C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация ионов уранила в растворе, мг/л; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация ионов уранила в растворе, мг/л.

Суммарная степень связывания межузловых звеньев полимерной цепи определялась путем расчета по следующей формуле:

$$\theta = \frac{v_{\text{сорб}}}{v} * 100\%,$$

где $v_{\text{сорб}}$ – количество сорбированного иона уранила, моль; v – количество навески полимера (если в растворе присутствуют 2 гидрогеля, то считается как сумма количества каждого из них), моль.

Эффективная динамическая обменная емкость индивидуальных гидрогелей и интерполимерной системы была рассчитана по формуле:

$$Q = \frac{v_{\text{сорб}}}{m_{\text{сорбента}}},$$

где $v_{\text{сорб}}$ – количество сорбированного иона уранила, моль; m – масса навески полимера (если в растворе присутствуют 2 гидрогеля, то считается как сумма массы каждого из них), г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее проведенные нами исследования [2-10] показали, что практически все интерполимерные системы на основе кислотных (полиакриловая и полиметакриловая кислоты) и основных (поли-4-винилпиридин и поли-2-метил-5-винилпиридин) редкосшитых полимерных гидрогелей проявляют более высокую активность, чем их исходные составляющие. Причем, было установлено, что соотношения полимеров, при которых проявляется высокая

сорбция ионов значительно отличаются в зависимости от природы кислотных и основных гидрогелей и природы редкоземельных металлов.

Эти результаты получены при исследовании сорбции ионов лантана, церия, диспрозия, неодима, самария и эрбия интерполимерными системами. Также выявлено влияние состояния исходных гидрогелей на процесс сорбции. В зависимости от того, какой используется гель для образования интерполимерной пары (сухой, набухший или частично набухший), получаем разные соотношения гидрогелей в интерполимерных системах с высокой сорбционной активностью и степенью сорбции ионов редкоземельных металлов.

Однако нет работ с целью определения оптимальных условий для максимальной сорбции и селективности ионов при применении интерполимерных систем для извлечения ионов уранила.

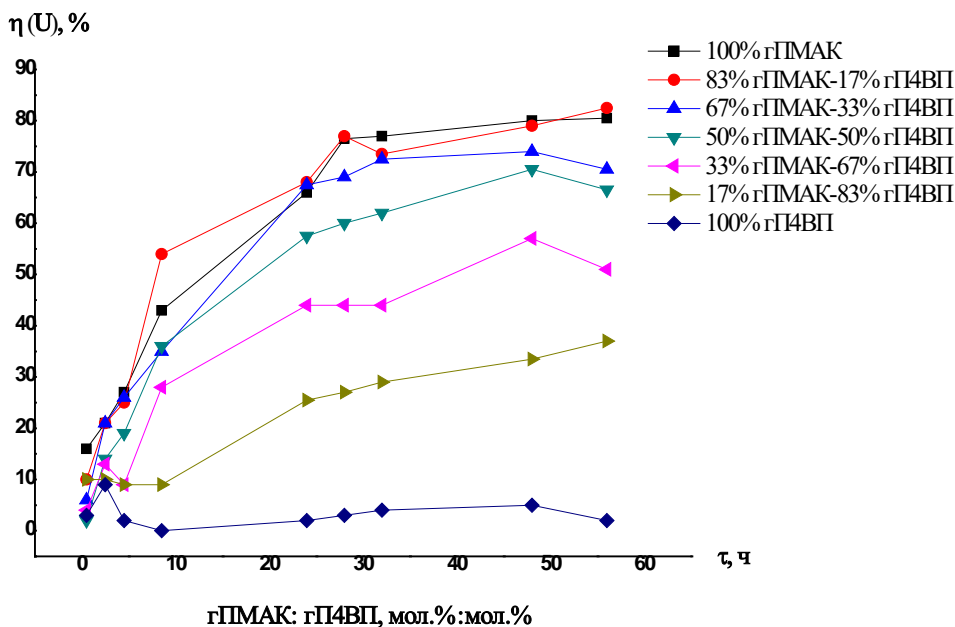


Рисунок 1 – Зависимость степеней извлечения ионов уранила интерполимерной системой гПМАК-гП4ВП от времени

Рисунок 1 представляет собой зависимость степеней извлечения ионов уранила исходными гидрогелями и интерполимерной системой гПМАК-гП4ВП от времени. Как видно из рисунка, в интерполимерной системе происходит увеличение степени извлечения ионов уранила со временем. Необходимо отметить, что переход полимерных макромолекул в высокоионизованное состояние вследствие взаимной активации гидрогелей в ходе их дистанционного взаимодействия приводит к существенному увеличению степени извлечения ионов уранила у полимерных гидрогелей в интерполи-

мерных парах по сравнению с исходными полимерами. Основное количество ионов уранила сорбируется исходным гидрогелем ПМАК и интерполимерными системами на протяжении 56 ч взаимодействия их с растворами солей. Максимальная степень извлечения ионов уранила наблюдается в интерполимерной системе в пределах соотношений между 100%гПМАК и 67%гПМАК:33%гП4ВП по истечении 56 ч и составляет 82,8%. Основной причиной столь высокой степени извлечения является высокая ионизация полимерных структур в результате их взаимной активации. Степень извлечения ионов уранила исходными полимерными гидрогелями 100%гПМАК и 100%гП4ВП составляет 80,8 и 2,5% соответственно. У исходного гидрогеля П4ВП наблюдается небольшая степень сорбции только на начальном этапе, далее по истечении времени она остается неизменной. Но при этом гидрогель П4ВП, не имея существенной сорбционной активности к ионам уранила, принимает участие в активации исходного гидрогеля ПМАК, что особенно наблюдается в пределах соотношений между 100%гПМАК и 67%гПМАК:33%гП4ВП.

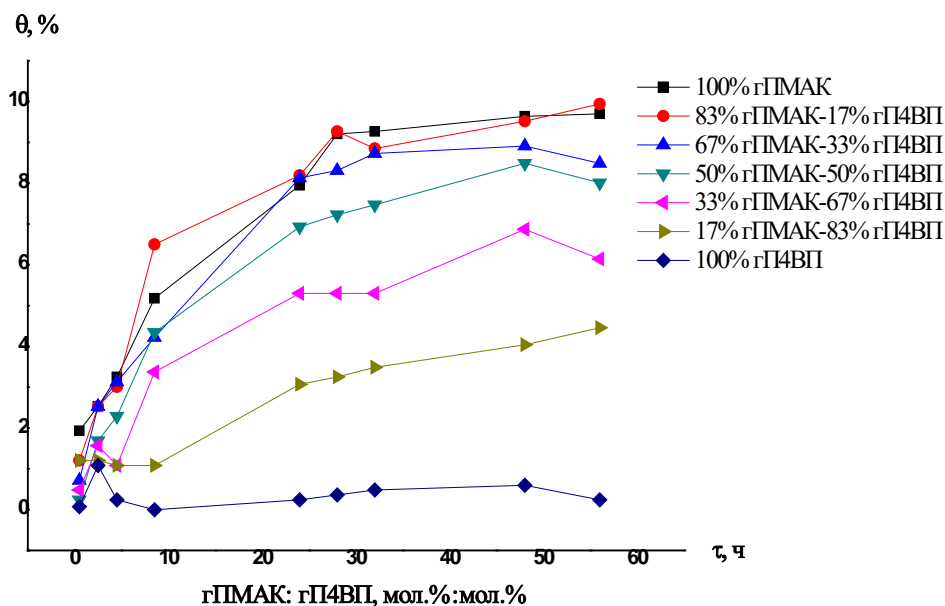


Рисунок 2 – Зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам уранила) интерполимерной системой гПМАК-гП4ВП от времени

На рисунке 2 представлена зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам уранила) исходными полимерами и интерполимерными системами гПМАК-гП4ВП от времени. Наиболее интенсивно связывание ионов уранила исходными полимерами и интерполимерными системами происходит в течение 48-56 ч. Высокие значения степени связывания полимерной цепи по отношению к ионам уранила наблюдаются в

пределах соотношений между 100%гПМАК и 67%гПМАК:33%гП4ВП и составляет 9,97%. Это указывает на высокую степень ионизации макромолекул в результате взаимной активации полимеров ПМАК и П4ВП. Степень связывания полимерной цепи индивидуальных полимеров ПМАК и П4ВП по отношению к ионам уранила по истечении 56 ч составляет 9,73 и 0,27% соответственно.

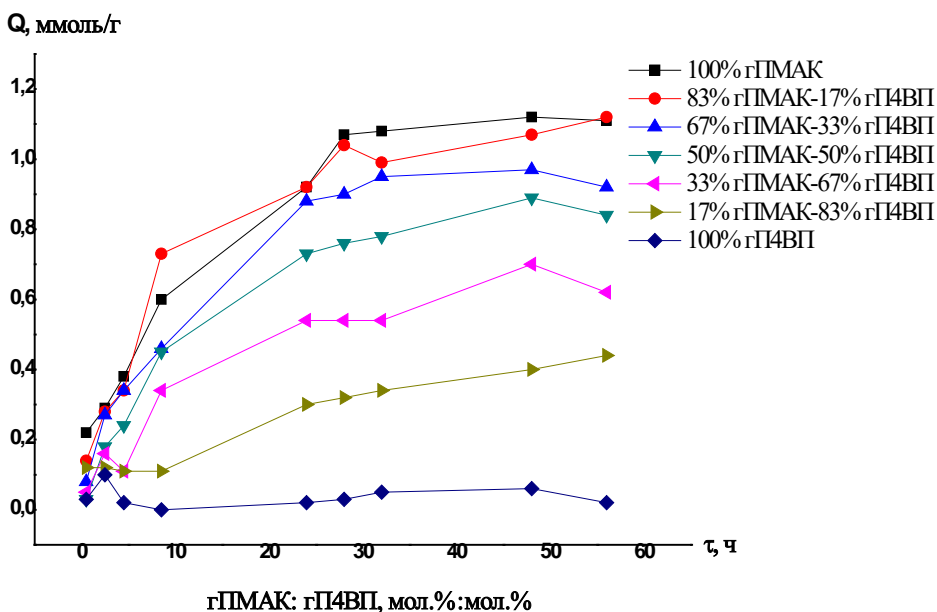


Рисунок 3 – Зависимость эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам уранила) интерполимерной системы гПМАК-гП4ВП от времени

Зависимость эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам уранила) исходными гидрогелями и интерполимерными системами гПМАК-гП4ВП от времени представлена на рисунке 3. Полученные данные указывают на то, что взаимная активация полимерных гидрогелей в интерполимерных парах приводит к существенному увеличению значений обменной емкости по сравнению с исходным гидрогелем П4ВП. Особенно отчетливо это проявляется при 56 часах дистанционного взаимодействия. Максимальных значений эффективной динамической обменной емкости интергелевая система достигает в пределах соотношений между 100%гПМАК и 67%гПМАК:33%гП4ВП при 56 ч дистанционного взаимодействия гидрогелей и составляет 1,15 ммоль/г.

Заключение. На основе полученных результатов установлено, что наибольшая сорбция ионов уранила интерполимерной системой происходит при соотношении 83%гПМАК:17%гП4ВП. Максимальная степень извлечения ионов уранила по истечении 56 ч дистанционного взаимодействия гидрогелей

лей составила 82,8%, при котором степень связывания полимерной цепи составила 9,97% и эффективная динамическая обменная емкость – 1,15 ммоль/г. Существенный рост степени сорбции ионов уранила интерполимерной системой по сравнению с исходными гидрогелями связан с высокой степенью ионизации гидрогелей в интерполимерной паре.

Полученные результаты указывают, что интерполимерные системы можно применять для высокоэффективной сорбционной технологии извлечения ионов уранила и других элементов из промышленных растворов, а также в процессах концентрирования, разделения ионов различной природы из водных систем для решения технологических, экологических и других задач.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Методика выполнения измерений. Растворы технологические урансодержащие. Определение массовой концентрации урана титано-фосфатно-ванадатным методом. МВИ 38-2019. АО «НАК«Казатомпром».

[2] Jumadilov T., Abilov Zh., Kondaurov R., Himersen H., Yeskaliyeva G., Akylbekova M., Akimov A. Influence of hydrogels initial state on their electrochemical and volume-gravimetric properties in intergel system polyacrylic acid hydrogel and poly-4-vinylpyridine hydrogel // Journal of chemistry and chemical technology. – 2015. – № 4. – P. 459-462.

[3] Jumadilov T., Kondaurov R., Imangazy A., Myrzakhmetova N., Saparbekova I. Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions // Journal of Chemistry and Chemical Technology. – 2019. – Vol. 13, No. 4. – P. 451-458.

[4] Jumadilov T., Abilov Zh., Grazulevicius J., Zhunusbekova N., Kondaurov R., Agibayeva L., Akimov A. Mutual activation and sorption ability of rare cross-linked networks in intergel system based on polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels in relation to lanthanum ions // Journal of chemistry and chemical technology. – 2017. – Vol. 11, No. 2. – P. 188-194.

[5] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Kozhabekov S.S., Tolegen G.A., Eskaliyeva G.K., Khakimzhanov S.A. Influence of polyacrylic acid hydrogel's swelling degree on sorption ability of intergel system polyacrylic acid hydrogel – poly-4-vinylpyridine hydrogel in relation to neodymium ions // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – Vol. 53, No. 1. – P. 88-93.

[6] Jumadilov T.K., Himersen H., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G. Features of Electrochemical and Conformational Behavior of Intergel System Based on Polyacrylic Acid and Poly-4-Vinylpyridine Hydrogels in an Aqueous Medium // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2014. – Vol. 4, No. 6. – P. 147-151.

[7] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G., Yeskaliyeva G.K. Mutual activation of polymethacrylic acid hydrogels and poly-2-methyl-5-vinylpyridine in the intergel system // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2015. – No. 2. – P. 75-79.

[8] Erzhet B., Jumadilov T.K., Korganbaeva Zh.K. Electrochemical and volume-gravimetric properties of the intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. – 2013. – Vol. 5. – P. 41-45.

[9] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. – 2014. – Vol. 3, No. 8. – P. 265-269.

[10] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum ions from solution containing ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid – hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Research methodologies and practical applications of chemistry / A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. – AAP press, 2019. – P. 167-192.

REFERENCES

[1] Measurements taking method. Uranium-containing technological solutions. Defining uranium mass concentration by titanium-phosphate-vanadate method. MTM 38-2019. JSCNAC «Kazatomprom».

[2] Jumadilov T., Abilov Zh., Kondaurov R., Himersen H., Yeskaliyeva G., Akylbekova M., Akimov A. Influence of hydrogels initial state on their electrochemical and volume-gravimetric properties in intergel system polyacrylic acid hydrogel and poly-4-vinylpyridine hydrogel // Journal of chemistry and chemical technology. 2015. No. 4. P. 459-462.

[3] Jumadilov T., Kondaurov R., Imangazy A., Myrzakhmetova N., Saparbekova I. Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions // Journal of Chemistry and Chemical Technology. 2019. Vol. 13, No. 4. P. 451-458.

[4] Jumadilov T., Abilov Zh., Grazulevicius J., Zhunusbekova N., Kondaurov R., Agibayeva L., Akimov A. Mutual activation and sorption ability of rare cross-linked networks in intergel system based on polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels in relation to lanthanum ions // Journal of chemistry and chemical technology. 2017. Vol. 11, No. 2. P. 188-194.

[5] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Kozhabekov S.S., Tolegen G.A., Eskaliyeva G.K., Khakimzhanov S.A. Influence of polyacrylic acid hydrogel's swelling degree on sorption ability of intergel system polyacrylic acid hydrogel – poly-4-vinylpyridine hydrogel in relation to neodymium ions // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2018. Vol. 53, No. 1. P. 88-93.

[6] Jumadilov T.K., Himersen H., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G. Features of Electrochemical and Conformational Behavior of Intergel System Based on Polyacrylic Acid and Poly-4-Vinylpyridine Hydrogels in an Aqueous Medium // Journal of Materials Science and Engineering B. 2014. Vol. 4, No. 6. P. 147-151.

[7] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G., Yeskaliyeva G.K. Mutual activation of polymethacrylic acid hydrogels and poly-2-methyl-5-vinylpyridine in the intergel system // Chemical Journal of Kazakhstan. 2015. No. 2. P. 75-79.

[8] Erzhet B., Jumadilov T.K., Korganbaeva Zh.K. Electrochemical and volume-gravimetric properties of the intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP, 2013. Vol. 5. P. 41-45.

[9] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. 2014. Vol. 3, No. 8. P. 265-269.

[10] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum ions from solution containing ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid – hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Research methodologies and practical applications of chemistry / A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. AAP press, 2019. P. 167-192.

Резюме

Т. Қ. Жұмаділов, А. А. Утешева, Р. Г. Кондауров, Ю. В. Гражулявичюс

ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ-ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ ЖҮЙЕЛЕРІМЕН УРАНИЛ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Полиметакрил қышқылы (ПМАҚг) және поли-4-винилпиридин (П4ВПг) гидрогелдерінен тұратын интерполимерлі жүйелердің уранил иондарына сорбциясы зерттелді. Бастапқы гидрогелдер мен ПМАҚг-П4ВПг интерполимерлі жүйелерінің сорбциялық және кинетикалық қасиеттері анықталды. Уранил иондарын максималды шығару дәрежесі интерполимерлі жүйелердің 100%ПМАҚг және 67%ПМАҚг:33%П4ВПг қатынастарында 56 сағатта 82,8%, полимерлік тізбектің

байланысу дәрежесі 9,97% құрады, тиімді динамикалық көлемдік сымдылығы – 1,15 ммоль/г. Алынған нәтижелер интерполимерлі жүйеде бастапқы полимерлі гидрогелдердің сорбциялық қасиеттерінің өзгеретінін көрсетеді, бұл оларды алдағы уақытта уранил иондарын шығарудың жоғары тиімді сорбциялық технологиясын жасау үшін қолдануға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: интерполимерліжүйелер, сорбция, гидрогелдер, полиметакрил қышқылы, поли-4-винилпиридин, уранилионы.

Summary

T. K. Jumadilov, A. A. Utesheva, R. G. Kondaurov, J. V. Grazulevicius

FEATURES OF SORPTION OF URANYL IONS BY POLYMETHACRYLIC ACID-POLY-4-VINYLPYRIDINE INTERPOLYMER SYSTEM

The sorption extraction of uranyl ions by interpolymer system consisting of polymethacrylic acid hydrogel (hPMAA) and poly-4-vinylpyridine hydrogel (hP4VP) was studied. Sorption and kinetic characteristics of initial polymers and hPMAA-hP4VP intergel system were determined. Maximum uranyl ions extraction rate - 82,8% - is observed in interpolymer system within the ratios of 100% hPMAA and 67% hPMAA:33%hP4VP 56 hours later, when polymeric chain binding rate was 9,97% and effective dynamic exchange capacity was 1,15mmol/g. Obtained outcomes show changes of initial polymeric hydrogels sorption properties in interpolymer system, which makes it possible to use them for further development of highly efficient uranyl ions extraction sorption technology.

Keywords: interpolymer systems, sorption, hydrogels, polymethacrylic acid, poly-4-vinylpyridine, uranyl ion.

Information about authors:

| | |
|---|--|
| <i>Jumadilov Talkybek Kozhatayevich</i> | Doctor of Chemical Sciences, professor, A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, the Republic of Kazakhstan; jumadilov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-9505-3719 |
| <i>Kondaurov Ruslan Gennadievich</i> | Ph.D, «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» Joint Stock Company, Laboratory of Polymer Synthesis and Physicochemistry, Almaty, the Republic of Kazakhstan; r-kondaurov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-5998-8453 |
| <i>Utesheva Ainamgul Altaevna</i> | PhD student, «Kazakh-British Technical University" Joint Stock Company, School of Chemical Engineering, Almaty, the Republic of Kazakhstan; ainamgul1993@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6243-1610 |
| <i>Grazulevicius Juozas Vidas</i> | Professor of Chemical Engineering, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania; juozas.grazulevicius@ktu.lt; https://orcid.org/0000-0002-4408-9727 |

УДК 620.197.3

У. Ж. ТАЖЕНБАЕВА^{1}, Е. О. АЯПБЕРГЕНОВ², Г.Ж. ЕЛИГБАЕВА³*¹Satbayev University, Алматы, Республика Казахстан,²Филиал ТОО «КМГ Инжиниринг» «КазНИПИМунайгаз», Актау, Республика Казахстан,³Национальная академия наук Республики Казахстан, Алматы, Республика Казахстан.

*E-mail: Ulzhan_0802@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ В УСЛОВИЯХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗЕНЬ

Аннотация. При реализации производственных проектов в нефтегазовой отрасли одной из самых больших проблем является борьба с различными видами коррозии, которой подвергаются отдельные элементы промышленного оборудования. Крайне важно выбрать ингибитор коррозии, подходящий для конкретной среды. Выбор ингибиторов для того или иного объекта может быть трудной задачей, так как существует множество факторов, которые необходимо учитывать. В нефтегазовой промышленности понимание проблем коррозии, которые могут возникнуть, имеет большое значение, и знание того, какие ингибиторы использовать для борьбы с общей и локальной коррозией, экономит время и деньги в долгосрочной перспективе.

В статье приведены результаты исследования ингибиторов коррозии разных марок отечественного и зарубежного производства для использования на месторождении Узень: физико-химические характеристики (плотность, вязкость, температура застывания, массовая доля активного вещества, совместимость с промышленными водами месторождения, аминное число), эффективность действия ингибиторов коррозии в лабораторных условиях и на стендовой установке, имитирующей пластовые условия месторождения, с учетом давления, температуры, скорости течения жидкости и присутствия агрессивных компонентов – углекислого газа и сероводорода. Также исследовано влияние ингибиторов коррозии на процесс подготовки добываемой продукции.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор коррозии, совместимость, эффективность, углекислый газ, сероводород, скорость коррозии.

Введение. Объектами воздействия коррозии являются металлы, сплавы, металлопокрытия, металлоконструкции машин, оборудование и сооружения. Они составляют большую часть нефтегазовых месторождений и действительный их срок службы в несколько раз ниже амортизационного и не превышает 5–10 лет без противокоррозионной защиты.

К мерам противокоррозионной защиты можно отнести – правильное проектирование трубопроводов, использование покрытий/эмалей/красок, очистку внутренней поверхности труб, специальные противокоррозионные

материалы, химикаты (бактерициды, ингибиторы), катодную и протекторную защиту и др.

Анализ исторических материалов по месторождению Узень показал, что коррозионная агрессивность добываемой продукции начала увеличиваться вследствие закачки воды в пласт для поддержания пластового давления, где использовалась смесь морской, альбсеноманской и сточной вод. Последняя, содержащая в своем составе растворенные кислород и сероводород, является весьма агрессивной [1–3].

Характерной особенностью системы поддержания пластового давления является ее большая разветвлённость, поэтому в большинстве случаев здесь приемлемы те способы защиты от коррозии, которые связаны с уменьшением коррозионной активности транспортируемой среды: подготовка воды, предотвращение попадания в среду кислорода или его удаление, ингибирование, предотвращение развития микроорганизмов.

На рисунке 1 представлен внешний вид образцов трубопроводов, вырезанных из поврежденных участков месторождения Узень.



Рисунок 1 – Внешний вид образцов трубопроводов, вырезанных из поврежденных коррозией участков

Чаще всего разрушению в виде язв, канавок и сплошного коррозионного износа подвергается область нижней образующей внутренней поверхности трубопровода.

Для защиты от коррозионного разрушения внутренней поверхности трубопроводов на месторождении Узень разные годы применялись различные виды химических реагентов (ТНФН, органический ингибитор И-1-В, ингибитор коррозии СК-378 фирмы «Серво», Норуст РА-23/Д, Бактирам-607, Нефтехим-1, СНПХ-6013, Дон-52, ИКВ-4В, Север-1, СНПХ-6002, кислоты

ЭФК, KW-2103, KW-2700, KP-2215, Реакор-2Д, Реакор-7, Реакор-21, Додиген М1-730, Додикор-3742, Додикор 4712, Аманат-8001 и др.).

Все ингибиторы коррозии в зависимости от характера агрессивной среды, можно подразделить на следующие группы [4–8]:

| Ингибиторы коррозии для | | | |
|--|---|---|--|
| сероводород-содержащих сред | кислород-содержащих сред | сероводород-содержащих углекислотных сред | бактерицидного действия |
| <ul style="list-style-type: none"> • высшие алифатические амины и их соли; • алкилзамещенные этаноламины; • диамины; • алкилированные полиамины; • моноолеаты диаминов; • оксиды аминов; • соли дициклогексил-аминов и жирных кислот; • производные лутидина, оксихинолина, акридина, пиридина, имидазолина; • фосфорсодержащая кислота, этаноламин | <ul style="list-style-type: none"> • первичные амины C₈-C₂₅ или их смеси; • неолы; • фосфорная кислота; • диэтиленгликоль; • таловое масло; • ароматические углеводороды (нефрас); • крекинг остаток | <ul style="list-style-type: none"> • α-аминоспирты C₈-C₂₀; • вещества на основе жирной кислоты; • первичные алифатические амины или изоалканы в сме-си кислотой и формальдегидсодержащими соединениями | <ul style="list-style-type: none"> • первичные алифатические фракции C₈-C₁₈ • продукты взаимодействия первичных и вторичных алифатических аминов с техническим диметилфосфитом |

На текущий период добываемая продукция на месторождении Узень обладает высокой обводненностью, попутно-добываемая вода, в свою очередь, содержит значительное количество углекислого газа, сероводорода, СВБ, механических примесей и др. агрессивные компоненты.

Целью данной работы является комплексное исследование химических реагентов для борьбы с коррозией на примере месторождения Узень.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подбор оптимального ингибитора для защиты оборудования от коррозии проводился в комплексе лабораторных исследований:

– по агрегатному состоянию в качестве ингибиторов допускаются только порошкообразные вещества и не расслаивающиеся жидкости (результаты физико-химических свойств представлены в таблице 1). Не допускается содержание в жидкостях крупно взвешенных и оседающих примесей;

– ингибитор должен обладать полной совместимостью с минерализованной (пластовой) водой месторождения Узень без расслаивания и образования осадка;

– ингибитор должен быть совместим с базовым деэмульгатором;

– при заданных условиях степень снижения скорости коррозии не должна быть менее 90 %.

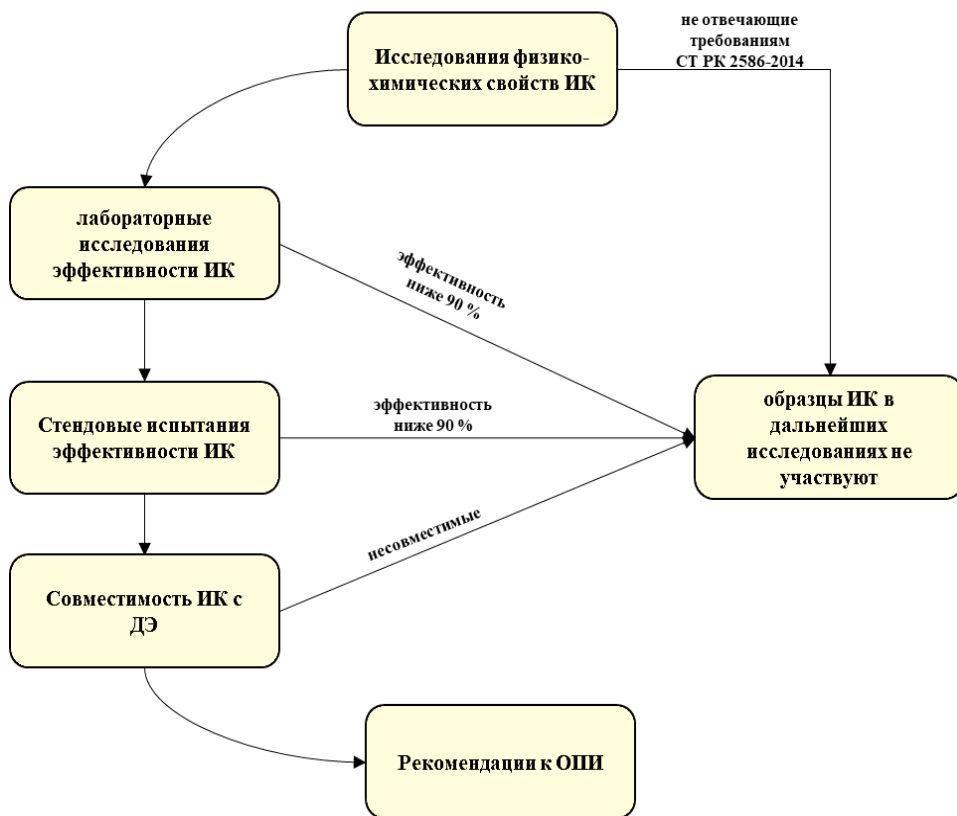


Рисунок 2 – Алгоритм подбора ингибитора коррозии

Алгоритм подбора ингибитора коррозии приведен на рисунке 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования физико-химических свойств ингибиторов коррозии выполнялись согласно ТУ СТ РК 2586-2014 (таблица 1).

Приведённые в таблице 1 результаты показывают, что испытуемые ингибиторы коррозии, за исключением: образец №4, образец №17 и образец №18, представляют собой однородные жидкости с допустимыми значениями плотности, вязкости и массовой доли активных веществ, устойчивые к отрицательным температурам (- 40 °С).

Заключение о совместимости, либо несовместимости, ингибитора с минерализованной водой делается по результатам визуального определения. При несовместимости ингибитора с пластовой водой раствор мутнеет и в нем возникают вязкий гель или образования взвешенных коллоидных хлопьев. В этом случае, или при выделении реагента в отдельную фазу, результат испытания считается отрицательным. Ингибиторная система должна иметь

Таблица 1 – Физико-химические свойства испытуемых образцов химических реагентов

| № | Наименование реагента | Наименование показателя | | | | | | |
|----|---------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|----------------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | Внешний вид | ρ при 20 °С, кг/м ³ | массовая доля активного вещества, % | кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с | температура застывания, °С | рН среды | аминное число, мг HCl/г |
| | <i>Норма по СТ РК 2586-2014</i> | <i>бесцветная жидкость или от светло-жёлтого до темно-коричневого цвета</i> | <i>750–1400</i> | <i>не более 70</i> | <i>не более 100</i> | <i>не более минус 35</i> | <i>не нормируется</i> | |
| 1 | Образец №1 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 915,2 | 30,4 | 5,5 | < –40 | 5 | 6,3 |
| 2 | Образец №2 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 906,7 | 15,1 | 2,9 | < –40 | 5,5 | 3,8 |
| 3 | Образец №3 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 969,6 | 35,5 | 6,1 | < –40 | 7,71 | 19,0 |
| 4 | Образец №4 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 877,3 | 47,0 | 61,3 | –3 | 9,9 | 37,9 |
| 5 | Образец №5 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 916,6 | 25,9 | 6,0 | < –40 | 6,35 | 9,4 |
| 6 | Образец №6 | однородная прозрачная жидкость коричневого цвета | 1059,4 | 30,6 | 63,6 | < –40 | 3,47 | 8,1 |
| 7 | Образец №7 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 1049,9 | 30,6 | 24,4 | < –40 | 7,98 | 16,5 |
| 8 | Образец №8 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 957,3 | 18,8 | 10,6 | < –40 | 5,91 | 18,4 |
| 9 | Образец №9 | однородная прозрачная жидкость коричневого цвета | 953,6 | 19,5 | 5,5 | < –40 | 9,6 | 9,1 |
| 10 | Образец №10 | однородная прозрачная жидкость светло-жёлтого цвета | 888,6 | 25,5 | 6,7 | < –40 | 0,7 | – |
| 11 | Образец №11 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 1081,1 | 28,5 | 44,6 | < –40 | 9,1 | 17,4 |
| 12 | Образец №12 | однородная прозрачная жидкость жёлтого цвета | 949,8 | 18,2 | 5,8 | < –40 | 5,97 | 15,9 |
| 13 | Образец №13 | однородная прозрачная жидкость коричневого цвета | 956,6 | 17,4 | 5,36 | < –40 | 6,1 | 17,9 |
| 14 | Образец №14 | однородная прозрачная жидкость коричневого цвета | 956,1 | 23,8 | 12,03 | < –40 | 6,3 | 34,2 |
| 15 | Образец №15 | однородная прозрачная бесцветная жидкость | 940,3 | 28,9 | 6,31 | < –40 | 5,1 | 1,1 |
| 16 | Образец №16 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 880,4 | 19,9 | 1,95 | < –40 | 8,9 | 5,9 |

| | | | | | | | | |
|----|-------------|--|--------|------|-------|-------|------|------|
| 17 | Образец №17 | однородная прозрачная бесцветная жидкость | 1358,5 | 57,9 | 21,83 | – 14 | 5,89 | – |
| 18 | Образец №18 | однородная прозрачная бесцветная жидкость | 1374,0 | 55,3 | 17,47 | – 33 | 5,83 | – |
| 19 | Образец №19 | однородная прозрачная жидкость коричневого цвета | 949,7 | 22,7 | 4,23 | < –40 | 6,6 | 3,7 |
| 20 | Образец №20 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 885,5 | 25,9 | 54,57 | < –40 | 8,1 | 31,5 |
| 21 | Образец №21 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 953,6 | 29,6 | 19,11 | < –40 | 7,5 | 3,6 |
| 22 | Образец №22 | однородная жидкость темно-коричневого цвета | 865,4 | 26,8 | 11,18 | < –40 | 7,44 | – |

полную совместимость с нефтепромысловыми водами месторождения без расслаивания и образования осадков. По результатам исследования не все исследуемые образцы ингибиторов коррозии водорастворимы. При смешении, некоторых образцов, с минерализованной водой месторождения Узень растворы мутнеют, некоторые образуют вязкую гелеобразную массу, вызывают расслоение жидкости, образование твёрдого осадка не наблюдается [9-11].

Таким образом, по результатам определения физико-химических характеристик и совместимости с минерализованными водами месторождения Узень дальнейшие лабораторные исследования проводились со следующими химическими реагентами: образец №3, образец №8, образец №9, образец №13, образец №15, образец №19, образец №21.

Лабораторные исследования по оценке скорости коррозии проводились на установке для оценки эффективности ингибиторов коррозии гравиметрическим методом ГРП-НПХ-05 в соответствии с ГОСТ 9.506-87, ГОСТ 9.905-82.

По результатам лабораторных исследований, при дозировке 30 г/т образец №15 и образец №21 показали защитный эффект выше 90 %, образец №9 и образец №13 проявляют эффективность при 40 г/т, образец №19–50 г/т. Остальные образцы ингибиторов коррозии (образец №3, №7 и №8) показавшие недостаточно высокие результаты, в дальнейших стендовых испытаниях не участвовали.

Согласно алгоритму подбора ингибиторов коррозии, реагенты, показавшие эффективность выше 90 % и снижающие скорость коррозии до 0,1 мм/год, были испытаны на стендовой установке.

Стендовые испытания. Стендовая установка представляет собой герметичную систему, которая включает в себя термошкаф, поддерживающий температуру до 300 °С, автоматизированный бесперебойный насос, позволяющий поддерживать во время всего эксперимента заданные давление и циркуляцию жидкости в присутствии агрессивных газов (углекислый газ, сероводород).

Сущность метода заключается в экспозиции металлических образцов в испытываемой среде в условиях движения жидкости относительно образцов и

оценке скорости коррозии по потере их массы отнесённой к единице поверхности за время его пребывания в агрессивной среде.

Для имитации пластовых условий месторождения при стендовых испытаниях в испытуемую среду были добавлены максимальное количество углекислого газа и сероводорода, по месторождению, на момент исследований.

Результаты стендовых испытаний представлены на рисунке 3.

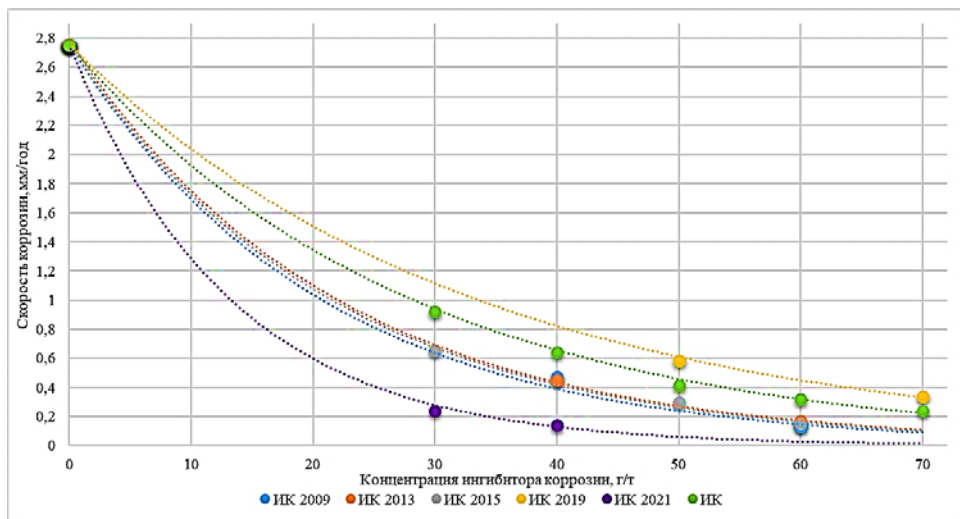


Рисунок 3 – Результаты стендовых испытаний эффективности ингибитора коррозии

Таким образом, по результатам стендовых исследований следующие ингибиторы коррозии: образец №9 (60 г/т), №13 (60 г/т), №15(60 г/т), №21 (40 г/т) были испытаны на совместимость с базовым деэмульгатором месторождения Узень.

Совместимость ингибиторов коррозии с базовым деэмульгатором. При обработке нефти месторождения смесью ингибиторов коррозии и деэмульгатора не должен нарушаться процесс подготовки нефти. Исследования совместимости ингибиторов коррозии с базовым деэмульгатором проводились методом «BOTTLE TEST» на водонефтяной эмульсии месторождения Узень, содержащей 40 % связанной воды. Сущность метода заключается в визуальном наблюдении за расслаиванием эмульсии и водоотделением в стеклянных сосудах (бутылях-отстойниках).

Из рисунка 4 видно, что при совместном введении в исходную водонефтяную эмульсию месторождения Узень базового деэмульгатора и подобранных ингибиторов коррозии не наблюдается отрицательное влияние на процесс подготовки и обезвоживания нефти. При этом выделяющаяся вода не имеет мутность, наблюдается чёткая граница раздела фаз, промежуточный слой отсутствует, отмечается небольшой налёт на стенках отстойника.

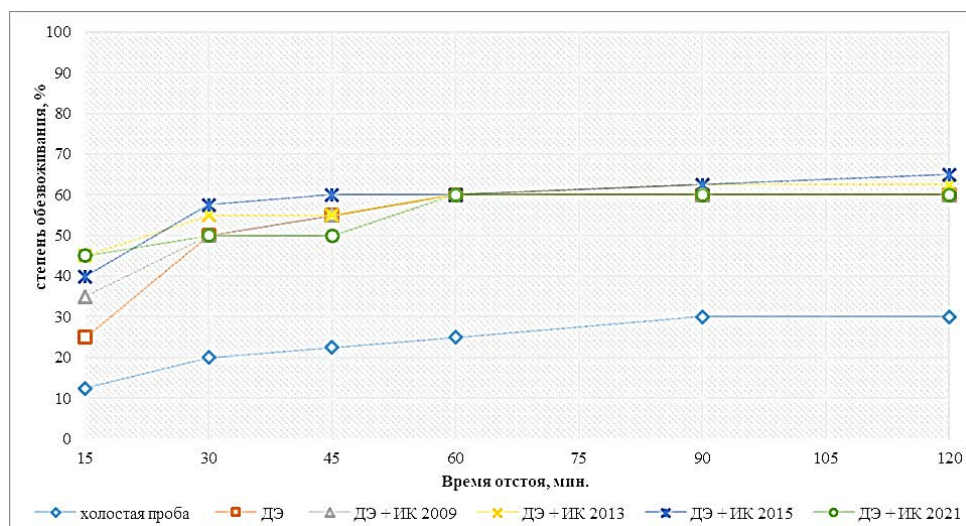


Рисунок 4 – Кинетика выделения воды в присутствии подобранных ИК и базового деэмульгатора

Заключение. Проведены исследования по оценке физико-химических характеристик химических реагентов, целью которых является контроль качества исследуемых реагентов на соответствия техническим условиям.

Оценка защитного эффекта ингибиторов коррозии проведена гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 9.506-87. Стендовые испытания были проведены в условиях, приближённых к условиям исследуемого месторождения с добавлением в среду агрессивных газов (сероводород и углекислый газ).

По результатам комплексных исследований следующие химические реагенты показали защитный эффект от коррозии выше 90 %: образец №9, №13, №15, №21.

Работа была выполнена в центре научно-лабораторных исследований Филиала ТОО «КМГ Инжиниринг» «КазНИПИМунайгаз».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. 472 с.
- [2] Апраксина Л.М., Сигаев В.Я. Коррозия металлов и методы оценки их химической стойкости. СПб., 2008.
- [3] Юшин Е.С. Оценка коррозионно-усталостного состояния насосно-компрессорных труб в минерализованных средах. – Ухта, 2014. 298 с.
- [4] Гоник А.А. Предотвращение коррозионных отложений сульфида железа в погружных электронасосах нефтяных скважин // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, № 2.
- [5] Вагапов Р.К. Об ингибиторной защите оборудования добывающих нефтяных скважин // Коррозия: материалы, защита. изд. – М., 2007. – № 2.

- [6] Гафаров Н.А., Гончаров А.А., Кушнаренко В.М. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. – М.: Недра, 1998. – 437 с.
- [7] Елеманов Б.Д., Герштанский О.С. Осложнения при добыче нефти. – М.: Наука, 2007. 420 с.
- [8] Фахрутдинова А.Р., Мукаддисов Н.И., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Составы ингибиторов коррозии для различных сред // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – С. 272-276.
- [9] Алдыяров Т.К., Нефедов А.Н., Байбатыров Е.Н., Оралбаева К.Б., Кундыбаев М.Е., Долгих Р.В. Исследования процессов коррозии на нефтепроводах АО «КазТрансОйл». – Алматы, 2015. 508 с.
- [10] Шипигузов И.А., Колесова О.В., Вахрушев В.В., Казанцев А.Л., Пойлов В.З. Современные ингибиторы коррозии // Вестник ПНИПУ. – 2016. – № 1. – С. 114-129.
- [11] Лебедев П.В. Антикоррозионные и бактерицидные свойства новых ингибирующих композиций серии «ИНКОРГАЗ»: Дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03. – Тамбов, 2013.

REFERENCES

- [1] Zhuk N.P. Kurs teorii korrozii i zashchity metallov. M.: Metallurgiya, 1976. 472 p.
- [2] Apraksina L.M., Sigaev V.Ya. Korroziya metallov i metody otsenki ikh khimicheskoi stoikosti. SPb., 2008.
- [3] Yushin E.S. Otsenka korrozionno-ustalostnogo sostoyaniya nasosno-kompressornykh trub v mineralizovannykh sredakh. Ukhta, 2014. 298 p.
- [4] Gonik A.A. Predotvrashchenie korrozionnykh otlozhenii sul'fida zheleza v pogruzhnykh elektronasosakh neftyanykh skvazhin // Zashchita metallov. 2002. Vol. 38, No. 2.
- [5] Vagapov R.K. Ob ingibitornoj zashchite oborudovaniya dobyvayushchikh neftyanykh skvazhin // Korroziya: materialy, zashchita izd. M., 2007. No. 2.
- [6] Gafarov N.A., Goncharov A.A., Kushnarenko V.M. Korroziya i zashchita oborudovaniya serovodorodsoderzhashchikh neftegazovykh mestorozhdenii. M.: Nedra, 1998. 437 p.
- [7] Elemanov B.D., Gershtanskii O.S. Oslozhneniya pri dobyche nefti. M.: Nauka, 2007. 420 p.
- [8] Fakhrutdinova A.R., Mukatdisov N.I., Elpidinskii A.A., Grechukhina A.A. Sostavy ingibitorov korrozii dlya razlichnykh sred // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2013. P. 272-276.
- [9] Aldyayarov T.K., Nefedov A.N., Baibatyrov E.N., Oralbaeva K.B., Kundybaev M.E., Dolgikh R.V. Issledovaniya protsessov korrozii na nefteprovodakh AO «KazTransOil». Almaty, 2015. 508 p.
- [10] Shipiguzov I.A., Kolesova O.V., Vakhrushev V.V., Kazantsev A.L., Poilov V.Z. Sovremennye ingibitory korrozii // Vestnik PNIPU. 2016. No. 1. P. 114-129.
- [11] Lebedev P.V. Antikorrozionnye i bakteritsidnye svoistva novykh ingibiruyushchikh kompozitsii serii «INKORGAZ»: Dis. ... kand. khim. nauk: 05.17.03. Tambov, 2013.

Резюме

Ұ. Ж. Тәженбаева, Е. О. Аяпбергенов, Г. Ж. Елікбаева

ӨЗЕН КЕН ОРНЫ ЖАҒДАЙЫНДА КОРРОЗИЯҒА ҚАРСЫ ҚОЛДАНЫЛАТЫН
ХИМИЯЛЫҚ РЕАГЕНТТЕРДІ ЗЕРТТЕУ

Мұнай-газ өндіру саласындағы өндірістік жобаларды жүзеге асыру барысында кедергі туғызатын негізгі мәселелердің бірі – өндірістік қондырғылардың жеке бөлшектеріне әсер ететін әртүрлі коррозия процесстері. Арнайы ортаға сәйкес келетін коррозия ингибиторларын таңдау өте маңызды. Әрбір жеке объекті үшін қолайлы ингибиторды таңдау көптеген коррозияға әсер ететін факторлардың кесірінен қиын тапсырма болып табылады. Мұнай-газ өндірісінде коррозия процессін терең ұғыну маңызды. Біркелкі коррозия мен окшауланған коррозияға қарсы қолданылатын тиімді ингибиторларды таңдау – болашақта қондырғылардың ұзақ мерзім жұмыс істеуі мен олардың жөндеу жұмыстарына кететін қаржыны үнемдеуге мүмкіндік береді.

Мақалада Өзен кен орны жағдайындағы отандық және шетелде өндірілген әртүрлі коррозия ингибиторларын жан-жақты зерттеу нәтижелері ұсынылған. Соның ішінде коррозия ингибиторларының физикалық-химиялық сипаттамалры (тығыздық, тұтқырлық, қату температурасы, белсенді заттың массалық үлесі, кен орнында өндірілген сулармен сәйкестігі, амин саны), зертханалық және кен орнының жағдайларын қайталауға (қысым, температура, судың ағыс жылдамдығы, көмірқышқыл газы мен күкіртсутек секілді белсенді компоненттерді ортаға енгізу) мүмкіндік беретін стандарттік қондырғыда эффективтілігі зерттелген. Сонымен қатар коррозия ингибиторларының мұнайды өңдеу жұмыстарына әсері қарастырылған.

Зертханалық жұмыстар ЖШС «ҚазМұнайГаз Инжиниринг» филиалы «ҚазҒЗЖИмұнайгаз»-дың ғылыми-зертханалық зерттеу орталығында жүргізілді.

Түйін сөздер: коррозия, коррозия ингибиторы, эффективтілік, көмірқышқыл газы, күкіртсутек, коррозия жылдамдығы.

Summary

U. Zh. Tazhenbayeva, Ye. O. Ayapbergenov, G. Zh. Yeligbayeva

STUDY OF CHEMICAL REAGENTS AGAINST CORROSION PROCESSES
IN THE CONDITIONS OF THE UZEN FIELD

One of the biggest challenges in oil and gas production projects is dealing with the various types of corrosion to which certain parts of field equipment are exposed. Selecting the right corrosion inhibitor for the specific environment is extremely important. Choosing inhibitors for a particular location can be a difficult task because there are many factors to be considered. Understanding the corrosion problems that can arise is important in the oil and gas industry, and knowledge of which inhibitors to use to deal with general and localized corrosion will save time and money in the long run.

This article presents the results of studies of various brands of domestic and foreign corrosion inhibitors for use in the Uzen field: physical and chemical characteristics (density, viscosity, freezing temperature, mass fraction of active substance, compatibility with field waters, amine number), efficiency of corrosion inhibitors in laboratory conditions and on a bench simulating field reservoir conditions, taking into account pressure, temperature, fluid flow rate, as well as aggressive components - hydrogen sulfide and carbon dioxide. In addition, studies of corrosion inhibitors' effect on the process of preparation of production are also given.

The works were carried out in the center of scientific and laboratory research of KMG Engineering branch "KazNIPImunaygas" LLP.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitor, compatibility, efficiency, carbon dioxide, hydrogen sulphide, corrosion rate.

Information about authors:

| | |
|---|--|
| <i>Tazhenbayeva Ulzhan Zhaksylykovna</i> | PhD student, Non-commercial joint-stock company "Satbayev University", the department "Chemical technologies of organic substances and polymers", Almaty, the Republic of Kazakhstan; Ulzhan_0802@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-2846-6972 |
| <i>Ayapbergenov Yerbolat Ozarbayevich</i> | Head of laboratory of oilfield chemistry, KMG Engineering branch "KazNIPImunaygas" LLP, Aktau, the Republic of Kazakhstan; ayapbergenov_e@kaznipi.kz; https://orcid.org/0000-0003-3133-222X |
| <i>Yeligbayeva Gulzhakhan Zhakparovna</i> | D. in Chemistry, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Almaty, the Republic of Kazakhstan; gulzhakh@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-7098-5437 |

UDC 547.821.411.4: 547-304.7:542.973

T. P. MIKHAILOVSKAYA^{1,*}, *R. KURMAKYZY*¹,
*D. K. TOLEMISOVA*², *K. A. KADIRBEKOV*¹

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

²«Gazprom Neft-Kazakhstan» LLP, Almaty, Republic of Kazakhstan.

*E-mail: tanya2855@mail.ru

OXIDATIVE AMMONOLYSIS OF 4-METHYLPYRIDINE ON OXIDE VANADIUM-TITANIUM-ZIRCONIUM CATALYST MODIFIED BY TIN AND TUNGSTEN OXIDES

Abstract. Catalysts based on vanadium pentoxide modified by Ti, Sn, Zr and W oxides were tested in the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine. The role of the main process parameters such as temperature, the ratio of the initial components in the conversion of the methyl group to the nitrile one, and the optimal conditions for the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine were determined. It is determined that the V-Ti-Zr-O-catalyst and the sample containing 9% of tungsten oxide are superior in catalytic activity to the V-Ti-Zr-Sn-O contact. Conditions that ensure a high selectivity for the formation of 4-cyanopyridine were found. The highest yield of the target product (85-86%) was obtained on V-Ti-Zr-W-O at 270 °C, and the yield of 4-cyanopyridine was 87.5% at 310° C on the V-Ti-Zr-Sn-O catalyst.

The phase composition and structural changes occurring in modified vanadium oxide catalysts have been studied. It is determined that mixed V-Ti-Zr-Sn-O and V-Ti-Zr-W-O catalysts contain ZrV₂O₇, the monoclinic modification of ZrO₂ (baddeleyite), TiO₂ (anatase), SnO₂, WO₃, and V₂O₅. In catalysts, it can exist in small amounts as a separate VO₂ phase. The V-Ti-Zr-W-O catalyst showed the best catalytic properties. It has high activity and selectivity towards 4-cyanopyridine.

Key words: 4-methylpyridine, oxidative ammonolysis, catalysts, TiO₂, SnO₂, WO₃, ZrO₂.

Introduction. The reaction of oxidative ammonolysis of methylpyridines is the simplest and most convenient method for the synthesis of cyanopyridines [1], which is used as intermediates for the preparation of drugs [2]. 4-cyanopyridine (isonicotinic acid nitrile) obtained by oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine is widely used for the production of pharmaceuticals, including anti-tuberculosis drugs, such as thiazide, isoniazid, saluzidum, and others [2], which are necessary for the Republic of Kazakhstan.

Various catalysts based on metal oxides are used in the industry for the synthesis of nitriles. Individual vanadium (V) oxide exhibits high catalytic properties in the oxidative ammonolysis of methyl pyridines processes [3, 4]. Currently,

binary and multicomponent vanadium oxide systems [5], which contain additives of metal oxides [6] having a modifying effect on the properties of oxide catalysts, are used for the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine. Titanium and tin dioxides are used as a component of many catalysts for the oxidation and oxidative ammonolysis of organic compounds. A. Martin, B. Lücke [7] presented a review of the current state in vapor-phase oxidation, ammoxidation of substituted methyl aromatic, and heteroaromatic hydrocarbons using V-containing catalysts. Earlier mixed vanadium-titanium-tin catalysts effective in the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine were developed in the Bekturov Institute of Chemical Sciences [8]. These catalysts showed high catalytic activity in the reaction of oxidative ammonolysis of methylpyridines [9], making it possible to obtain nitriles of pyridine carboxylic acids with a selectivity of 90–95%. However, the process of oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine on these catalysts proceeds with the use of significant amounts of ammonia and in the presence of a large amount of water, which complicates the process technology. Also, these contacts operate in the high-temperature range: 360 - 400 °C.

In this research [10], the W-V-O catalyst obtained by hydrothermal synthesis was tested in the oxidative ammonolysis of another isomer, 3-methylpyridine. Comparison of this contact and the $\text{VO}_x / \text{WO}_3$ sample obtained by the impregnation method with other catalysts based on V showed that the catalysts with the addition of W showed a higher selectivity to cyanopyridine at the full conversion of the starting methylpyridine.

According to the data [11], zirconium-containing catalysts are used in the reactions of dehydration, isomerization, alkylation, and selective and complete oxidation of hydrocarbons.

Vanadium-zirconium oxide catalysts showed high selectivity in the process of oxidative ammonolysis of 3-picoline [12, 13]. We have previously shown that the oxide vanadium-titanium-zirconium catalyst exhibits high activity and selectivity in the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine, making it possible to obtain 4-cyanopyridine with a yield of 90-95% at a temperature of 260-270 °C and minimum consumption of ammonia [13].

The purpose of this work was to test and compare the catalytic properties of new vanadium oxide catalysts modified by additions of titanium, zirconium, tin, and tungsten oxides under the conditions of oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine.

EXPERIMENTAL PART

Dried and distilled 4-methylpyridine with b.p. of 141°/695 mm Hg, $d_4^{20} = 0.9547$ and $n_D^{20} = 1.5058$ were used in this work. The given characteristics were in accordance with the reference data.

V-Ti-Zr-Sn-O and V-Ti-Zr-W-O catalysts were prepared from vanadium (V), titanium (IV), zirconium (IV), tin (IV), and tungsten (VI) oxides. Then, by either pressing or «smearing» the moistened mass into a perforated plate, tablets were molded from the resulting mixture and sintered at a temperature of 650 °C for 2 h.

Oxidation of 4-methylpyridine was carried out in a flow-through unit with a stainless steel reaction tube of 20 mm in diameter and 1000 mm in length, into which 100 ml of a granular catalyst was loaded. Atmospheric air without special purification entered the contact apparatus from the receiver. Synthetic ammonia (liquefied gas GOST-6291-62) was introduced into the reactor from the supplied cylinders.

Unreacted 4-methylpyridine and the reaction products were trapped in water in airlift scrubbers and analyzed by gas-liquid chromatography on a Tsvet-104 chromatograph with a flame ionization detector. A glass column of 1 m long and 4 mm in diameter was filled with a 25% PEG + 2% H₃PO₄ phase deposited on an INZ-600. The temperature of the thermostat of the column - 130 °C, evaporator - 200 °C. The pressure of the carrier gas of helium was 4.0 kgf/cm², hydrogen was 0.068 kgf/cm², air was 2.5 kgf/cm². The volume of the injected sample was 5 µl. 2,4,6-collidine was used as an internal standard.

The products of deep oxidation were analyzed on an LKhM-8MD chromatograph with a thermal conductivity detector. The stainless steel columns were 3.5 m in length and 3 mm in inner diameter. The adsorbent for the determination of CO was activated carbon of the "AG-5" grade (0.25–0.50 mm), for CO₂ - polysorb-1 (0.16–0.20 mm). The temperature of the thermostat of the columns was 40 °C. In all experiments, the balance for the determined substances was 95–100%.

In parallel, isonicotinic acid was titrated with 0.01 N alkali against phenolphthalein.

RESULTS AND DISCUSSION

Analysis of the literature indicates that the synthesis of 4-cyanopyridine by oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine is carried out with high selectivity. Multicomponent compositions based on vanadium oxides, supported on different carriers, are widely used as catalysts. In the research work carried out at the Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov, titanium, tin, and zirconium oxides are widely used to modify vanadium oxide catalysts, which themselves do not possess catalytic activity in the oxidative ammonolysis reaction. Modifying additives can be considered as important components of the catalyst, since when interacting with vanadium oxides, they form solid solutions or chemical compounds. The work of the laboratory, carried out earlier and at present, has shown that the main product of the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine over vanadium oxide catalysts is 4-cyanopyridine. The process of oxidative ammonolysis proceeds, as a rule, at temperatures of 390–450 °C and large amounts of ammonia and water.

The purpose of this work was to search for new active catalysts for the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine with a sufficiently high selectivity for the target product. In this regard, vanadium-titanium-zirconium catalysts were of interest, which showed high activity and selectivity in the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine [14].

The aim of this work was to study the catalytic activity of new modified oxide V-Ti-Zr-O-catalysts, additionally containing tin dioxide and tungsten oxide, in the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine. The prototypes of the catalysts were tested in a laboratory unit in the reaction of the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine with a wide variation of the process parameters. The effect of the main process parameters - temperature, the ratio of the starting components on the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine under conditions of low NH_3 concentration and without water supply was studied to assess the catalytic characteristics of these contacts.

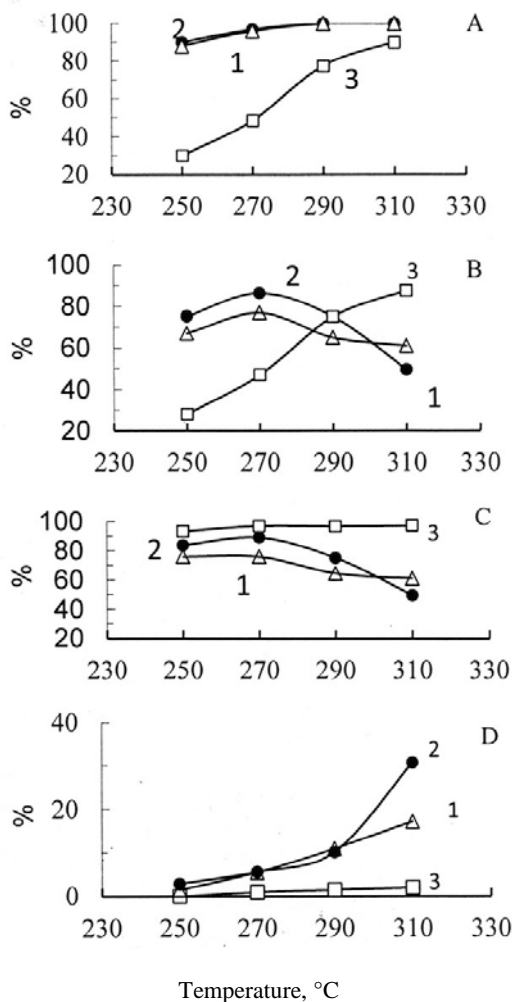
Figure under comparable conditions shows the test results of V-Ti-Zr oxide catalysts containing 9% of tungsten oxide and 9% of tin oxide, at a feed rate of the starting material - 43 g, air - 1500 l, ammonia - 22.8 l per 1 liter of catalyst per hour, which corresponds to the molar ratio of 4-methylpyridine: O_2 : NH_3 = 1: 30: 2.9. It can be noted that under these conditions the least active catalyst turned out to be a catalyst containing tin dioxide: the conversion of 4-methylpyridine is only 30% at a temperature of 250 °C. With an increase of the temperature in the reaction up to 310 °C, the conversion of the starting material increases to 90%.

The V-Ti-Zr-O-catalyst and the sample containing 9% of tungsten oxide are much more active than the V-Ti-Zr-Sn-O-contact, the conversion of 4-methylpyridine on these catalysts reaches 85-90 % at a temperature of 250°C, and it becomes complete at a temperature of 290 °C.

The main reaction product is 4-cyanopyridine. The yield of the target product on the V-Ti-Zr-O-catalyst under these process conditions was 65-77% at a temperature of 250-270°C, on the V-Ti-Zr-WO contact - 76-85% and on the V-Ti-Zr - Sn-O-catalyst - 15-38%. The selectivity of 4-cyanopyridine formation on a catalyst containing tin (IV) oxide is 90-95%. On the other two catalysts, the selectivity of the formation of the target product is lower: for example, on V-Ti-Zr-WO it is 82-85% in the low-temperature region (250-270 °C) and the lowest selectivity is on the V-Ti-Zr-O-catalyst - 60-72%.

By varying the process conditions for the tested catalyst samples, it was possible to select conditions that ensure a high selectivity for the formation of 4-cyanopyridine. From the data shown in the figure, it can be noted that the optimal process temperature was significantly different: for a vanadium-titanium-zirconium catalyst and a sample containing 9% of tungsten oxide, the process temperature at which the highest yield of the target product (85-86%) was obtained at a temperature of 270 °C, and for the V-Ti-Zr-Sn-O catalyst - 87.5% at a temperature of 310 °C.

The phase composition and structural changes occurring in modified vanadium oxide catalysts have been studied. It is shown that when zirconium dioxide is introduced into catalysts containing 6-12% V_2O_5 , TiO_2 -anatase does not transform into rutile, and a solid solution of VO_2 - TiO_2 is not formed in this system of oxides. According to the data of X-ray phase analysis, it was found that SnO_2 and WO_3 exist as a separate phase, the formation of chemical compounds of these oxides with vanadium pentoxide was not found. Zirconium dioxide at a temperature of



The feed rate of 4-methylpyridine 43 g per 1 liter of catalyst per hour.
4-Methylpyridine : O₂ : NH₃ = 1 : 30 : 3.

Catalysts: 1 – V-Ti-Zr-O, 2 – V-Ti-Zr-O + 9,0 % WO₃, 3 – V-Ti-Zr-O + 9,0 % SnO₂.

The effect of temperature on the conversion of 4-methylpyridine(A), the yield of isonicotinitrile(B), selectivity of isonicotinitrile formation(C), CO₂(D)

600-620 °C forms a chemical compound with V₂O₅ - zirconium divanadate. It was found that mixed V-Ti-Zr-Sn-O and V-Ti-Zr-W-O catalysts contain ZrV₂O₇, the monoclinic modification of ZrO₂ (baddeelite), TiO₂ (anatase), SnO₂, WO₃, and V₂O₅. In catalysts, it can exist in small amounts as a separate VO₂ phase.

The chemical and phase composition of mixed vanadium oxide catalysts formed during operation ensures their catalytic action in the oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine to 4-cyanpyridine.

Comparison of the catalytic activity of oxide V-Ti-Zr, V-Ti-Zr-Sn and V-Ti-Zr-W catalysts in the reaction of oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine has been carried out. It was found that the V-Ti-Zr-W-O catalyst showed the best catalytic properties under these conditions. It has high activity and selectivity of action in relation to isonicotinonitrile. The conditions for carrying out the reaction of oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine on this catalyst have been found, which provide the possibility of obtaining 4-cyanopyridine with a yield up to 85-90 mol. %.

REFERENCES

- [1] Suvorov B.V. Oxidative ammonolysis of organic compounds. Alma-Ata: "Science" of the Kazakh SSR, 1971. 210 p.
- [2] Yakhontov L.N., Karpman Ya.S. Coke-chemical β -picolinic fraction as a complex raw material in the production of heterocyclic drugs // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1981. No. 4. P. 435-447.
- [3] Vorobyev P.B., Gabdrakipov V.Z., Mikhailovskaya T.P., Sembaev D.Kh. Reactivity of isomeric picolines under conditions of oxidative ammonolysis on a vanadium oxide catalyst // *Russian Journal of General Chemistry.* 2001. Vol. 71, No. 4. P. 605-607. Doi 10.1023/A:1012395504813
- [4] Suvorov B.V., Mikhailovskaya T.P. Synthesis of 4-cyanopyridine by oxidative ammonolysis of 4-picoline on vanadium-titanium-tin catalyst // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 1995. Vol. 68, No. 2. P. 275-277.
- [5] Kulkarni S.J., Ramachandra R.R., Subrahmayam M., Farsinavis S., Kanta R.P., Rama R.A.V. Oxidation and ammoxidation of 4-picoline over vanadium-silico-aluminophosphate catalysts // *Indian J. of Chem. Sect. A.* 1996. Vol. 35, No. 9. P. 740-745.
- [6] Jacques C. Vedrine. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis.* 2018. 618 p. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01790-4>
- [7] Martin A., Lücke B. Ammoxidation and Oxidation of Substituted Methyl Aromatics on Vanadium-containing Catalysts // *Catalysis Today.* 2000. Vol. 57, No. (1-2). P. 61-70. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00309-0
- [8] Mikhailovskaya T.P., Yugay O.K., Chukhno N.I., Sembaev D.Kh. Oxidative Ammonolysis of 3- and 4-Pyridines on Vanadium Oxide Catalysts Modified with Titanium and Tin Oxides // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2012. Vol. 85, No. 2. P. 191-195.
- [9] Glubokovskikh L.K., Mikhailovskaya T.P., Suvorov B.V. Nitriles of picolinic and isonicotinic acids, their synthesis and some aspects of practical use // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 1999. Vol. 72. No. 7. P. 1139-1142.
- [10] Yoshinori Goto, Ken-ichi Shimizu, Toru Murayama, Wataru Ueda. Hydrothermal synthesis of microporous W-V-O as an efficient catalyst for ammoxidation of 3-picoline // *Appl. Catal. A General.* 2015. 509. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.10.011
- [11] Burch R. *Zirconium in Catalysis – Its Uses and Potential* // England: University of Liverpool, 1987. 26 p.
- [12] Chary K.V.R., Kishan G., Narayana K.V., Bhaskar T. Ammoxidation of 3-Picoline to Nicotinonitrile over Highly Dispersed V_2O_5/ZrO_2 Catalysts // *J. Chem. Research (S).* 1998. P. 314-315.
- [13] Sembaev D.Kh., Ivanovskaya F.A., Pochtennaya V.M.. Catalysts for Alkylbenzene and Alkylpyridine Ammoxidation // *Eurasian Chem.Tech. Journal.* 2000. No. 2. P. 113-116.
- [14] Sembaev D.Kh., Mikhailovskaya T.P., Serebryanskaya A.P.. Oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine on oxide vanadium-titanium-zirconium catalyst // *Izvestiya MES RK, NAS RK. Ser. chem.* 2003. No. 6. P. 89-94.

Резюме

Т. П. Михайловская, Р. Курмакызы, Д. К. Толемисова, К. А. Қадирбеков

ҚАЛАЙЛЫ ЖӘНЕ ВОЛЬФРАМ ОКСИДТЕРІМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН
ОКСИДТІ ВАНАДИЙ-ТИТАНИЙ-ЦИРКОНИЙ КАТАЛИЗАТОРЫНДА
4-МЕТИЛПИРИДИНДІ ТОТЫҚТЫРА АММОНОЛИЗДЕУ

4-метилпиридинді тотықтыра аммонолиздеуде Ti, Sn, Zr және W оксидтерімен түрлендірілген, негізгі құраушысы ванадий пентоксиді болып табылатын катализаторлар сыналды. Үдерістің негізгі параметрлерінің - температураның, метил тобының нитрил тобына айналуындағы бастапқы компоненттер қатынасының рөлі айқындалды; 4-метилпиридинді тотықтыра аммонолиздеудің оңтайлы шарттары анықталды. V-Ti-Zr-O-катализаторының және құрамында 9% вольфрам оксиді бар үлгінің каталитикалық белсенділігі жағынан V-Ti-Zr-Sn-O катализаторынан жоғары екендігі анықталды. 4-цианпиридин түзілуінің жоғары талғамдылығын қамтамасыз ететін шарттар табылды. Мақсатты өнімнің ең жоғары шығымы (85-86%) V-Ti-Zr-W-O-да 270°C-та алынды, ал V-Ti-Zr-Sn-O катализаторында 4-цианпиридиннің шығымы 310 °C температурада 87,5 %-дықұрады.

Түрлендірілген ванадий оксиді катализаторларда болатын құрылымдық өзгерістер және фазалық құрам зерттелді. Аралас V-Ti-Zr-Sn-O және V-Ti-Zr-W-O катализаторларында ZrV_2O_7 , моноклиндік түрленімдердің ZrO_2 (баддеелит), TiO_2 (анатаз), SnO_2 , WO_3 және V_2O_5 бар екендігі анықталды. Катализаторларда жеке фаза ретінде аз мөлшерде VO_2 болуы мүмкін. V-Ti-Zr-W-O катализаторы ең жақсы каталитикалық қасиеттерді көрсеткені анықталды. Ол 4-цианпиридинге қатысты жоғары белсенділік пен талғамдылыққа ие.

Түйін сөздер: 4-метилпиридин, тотықтыра аммонолиздеу, катализаторлар, TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZrO_2 .

Резюме

Т. П. Михайловская, Р. Курмакызы, Д. К. Толемисова, К. А. Кадирбеков

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ 4-МЕТИЛПИРИДИНА
НА ОКСИДНОМ ВАНАДИЙ-ТИТАН-ЦИРКОНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ,
МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДАМИ ОЛОВА И ВОЛЬФРАМА

В окислительном аммонолизе 4-метилпиридина испытаны катализаторы на основе пентоксида ванадия, модифицированные оксидами Ti, Sn, Zr и W. Выявлена роль основных параметров процесса - температуры, соотношения исходных компонентов в превращении метильной группы в нитрильную; определены оптимальные условия окислительного аммонолиза 4-метилпиридина. Установлено, что V-Ti-Zr-O-катализатор и образец, содержащий 9 % оксида вольфрама, по каталитической активности превосходят V-Ti-Zr-Sn-O-контакт. Найдены условия, обеспечивающие высокую селективность образования 4-цианпиридина. Наибольший выход целевого продукта (85-86 %) получен на V-Ti-Zr-W-O при температуре 270 °C, а на катализаторе V-Ti-Zr-Sn-O выход 4-цианпиридина составил 87.5 % при температуре 310 °C.

Изучен фазовый состав и структурные изменения, происходящие в модифицированных оксидованадиевых катализаторах. Установлено, что смешанные V–Ti–Zr–Sn–O и V–Ti–Zr–W–O катализаторы содержат ZrV_2O_7 , моноклинную модификацию ZrO_2 (баддеелит), TiO_2 (анатаз), SnO_2 , WO_3 и V_2O_5 . В катализаторах в небольших количествах может существовать в виде отдельной фазы VO_2 . Установлено, что V–Ti–Zr–W–O катализатор проявил наилучшие каталитические свойства. Он обладает высокой активностью и селективностью действия по отношению к 4-цианпиридину.

Ключевые слова: 4-метилпиридин, окислительный аммонолиз, катализаторы, TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZrO_2 .

Information about authors:

| | |
|--|--|
| <i>Mikhailovskaya Tatyana Petrovna</i> | Candidate of Chemical Sciences, Assoc. Professor, senior researcher, JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; tanya2855@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-0987-0809 |
| <i>Kurmazyzy Raya</i> | Research Scientist, JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; kurmazyzy@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-8286-689X |
| <i>Tolemisova Dinara</i> | Cand. chem. sci., Head of Boraldai Testing Laboratory, Gazprom Neft-Kazakhstan LLP, Almaty, the Republic of Kazakhstan; tolemisova@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-0567-7067 |
| <i>Kadirbekov Kairat</i> | Dok. chem. sci., Assoc. Professor, Head of the Laboratory of oil chemistry and petrochemical synthesis JSC «Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, the Republic of Kazakhstan; kkairati@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-3141-7661 |

UDC 66.081; 666.32; 628.16.08

U. Zh. JUSSIPBEKOV, R. M. CHERNYAKOVA, A. A. AGATAYEVA,
N. N. KOZHABEKOVA, R. A. KAIYNBAYEVA, G. Sh. SULTANBAYEVA*

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

*E-mail: aktolkynabduali@gmail.com

SORPTION OF HEAVY METAL CATIONS FROM A WATER-SALT SYSTEM BY NATURAL MONTMORILLONITE

Abstract. The sorption properties of natural montmorillonite from the Tagan deposit with respect to heavy metal cations were researched on the model system "Mn²⁺-Co²⁺-Ni²⁺-V⁴⁺-H₂O-montmorillonite". The influence of temperature, duration of the process and concentration of solutions, as well as the norm of the sorbent on the degree of sorption of cations is considered. The optimal conditions for the sorption process (25°C, 30 min, T:Ж = 1,5:100) have been determined, at which the degree of solution purification is up to 86.36% cations of Co²⁺, 85.59% of Ni²⁺, 82.64% of Mn²⁺ and 52.29% of V⁴⁺. The nature of the sorption curves is determined by the nature of the sorbed cation. According to the absorption efficiency of natural montmorillonite, ions are arranged in the following order: Ni²⁺ > Co²⁺ > Mn²⁺ > V⁴⁺. The results of the conducted studies indicate the possibility of effective use of bentonite clays of the Tagan field in the purification of wastewater from heavy metal cations.

Keywords: sorption, natural montmorillonite, heavy metals, sorption, cations.

Introduction. At present, enterprises specializing in the extraction and processing of oil are the largest industrial sources of wastewater pollution with highly toxic substances, among which the most dangerous are compounds of heavy metals. The composition of polluted industrial wastewater contains Co, Mn, Ni, V, Cr, Pb and other metals, even small amounts of which can lead to adverse consequences for human health and the environment. Heavy metals are able to concentrate in organisms to quantities that are hundreds and thousands of times higher than their content in the natural environment. It should be noted that the joint presence of several elements enhances their toxic effect several times. It should be noted that the joint presence of several elements enhances their toxic effect several times [1].

Existing methods and means are not always effective in processes of purification of oil containing water. The most effective, allowing to achieve the maximum degree of purification are adsorption methods [2] using cheap natural sorbents with ion exchange and sorption properties [3]. Clays (bentonites) with a highly developed inner surface, high swelling and chemical resistance meet these

requirements [4,5]. Bentonites exhibit sorption properties due to a highly branched surface with active adsorption centers [6,7].

Due to the high ability of montmorillonite to adsorb various organic and inorganic compounds, bentonite clays with a high content of montmorillonite are often used. Montmorillonite (MMT) refers to sorbents with micropore sizes changing during adsorption and with an expanding unit cell; the parameter from the crystal cell of the mineral can increase by 3–10 Å [8].

The large reserves of bentonites explored in Kazakhstan make it possible to classify the republic as a producer country, such as the USA, China, and Russia. The main bases of bentonites in the southeastern region of the republic are the deposits of the Primonrak and Kyngrak groups. The mineral montmorillonite, which is widespread in the East Kazakhstan region, purifies water by absorbing heavy metals from it [9].

EXPERIMENTAL PART

As a sorbent, we used montmorillonite-containing bentonite from the Tagan deposit, located in the Zaisan depression (Eastern Kazakhstan). The content of montmorillonite in bentonite horizons reaches 90-92%. The chemical composition of the clay is shown in table 1.

Table 1 – The chemical composition of montmorillonite

| Composition, % | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------------------|-------------------|------------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ |
| 69.2 | 23.40 | 3.05 | 1.78 | 1.55 | 0.47 | 0.08 | 0.04 | 0.37 |

The sorption capacity of natural montmorillonite with respect to the V⁴⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Mn²⁺ cations was studied under stirring conditions in a thermostatically controlled reactor, which was evaluated by the change in their content in the solution, i.e. by the difference between the initial and residual concentration of cations (after the completion of the process). The degree of sorption (extraction) is the ratio of the difference between the initial concentration and the concentration of cations V (IV), Co (II), Ni (II), and Mn (II) attained to a fixed point in time to their initial content. The initial and final concentrations of vanadium, cobalt, nickel and manganese ions in solutions were determined on an AA-7000 atomic absorption spectrophotometer, «Shimadzu Corporation», Japan, № A30664901456.

The study of the process of sorption of the studied cations by natural montmorillonite was carried out in a multimetal aqueous solution.

The specified concentration of V⁴⁺, Co²⁺, Ni²⁺, and Mn²⁺ cations was created by introducing into the aqueous solution the calculated amount of the corresponding sulfates VOSO₄·3H₂O, CoSO₄·7H₂O, NiSO₄·7H₂O, MnSO₄·5H₂O of chemically pure grade.

RESULTS AND DISCUSSION

According to the information available in the scientific literature, it can be assumed that natural montmorillonite will exhibit a sorption capacity for cations of divalent and tetravalent metals (V^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) present in oily waters. In this regard, studies of the sorption capacity of natural montmorillonite with respect to the indicated cations were carried out, depending on a number of main process factors in a multicomponent system « $Ni^{2+}-Co^{2+}-Mn^{2+}-V^{4+}-H_2O$ ».

Preliminary studies have shown that the pH of the solution has no significant effect on the sorption capacity of natural montmorillonite in relation to the studied cations.

The degree of purification of various media significantly depends on the fractional composition of natural aluminosilicate. To determine the main properties of natural montmorillonite as a sorbent of heavy metals in wastewater treatment, the influence of the size of its granules on the efficiency of sorption of Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , V^{4+} cations was studied. The study of the sorption capacity of montmorillonite of different dispersion with respect to the indicated cations was carried out at a constant temperature ($25^{\circ}C$), $S: L = 1.5:100$ and the concentration of Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , V^{4+} ions equal to 100 mg/l in the time interval from 5 to 60 min process. So granular (7 mm) montmorillonite and dispersed powder MMT with a grain size of 0.2 mm were used.

The data obtained show that the degree of purification of metal-containing systems significantly depends on the size of the sorbent granules (figure 1). With an increase in the degree of dispersion of montmorillonite grains, the degree of sorption of cations, regardless of their nature, increases. Sorption of the studied cations on the coarse phase (7 mm) is on average 10-20% higher than on the fine phase. The contact time of the sorbent with the solution also affects the degree of purification of the metal-containing solution. However, the nature of the sorption curves is determined by the nature of the cation and the duration of the process.

Figure 1a shows that, regardless of the granule size, the degree of sorption of Ni^{2+} cations slightly increases with increasing time.

Sorption curves of Co (II), Mn (II) and V (IV) cations are characterized by the presence of a maximum or a minimum (figure 1 b, c, d). The degree of sorption of cobalt (II) by the studied sorbents increases up to 30 min, and over the specified time decreases, which is probably due to the desorption of cobalt cations from montmorillonite into the solution (figure 1b). At the same time, desorption is less pronounced when using a granular sorbent (0.7 mm). The optimal time for the sorption of Co^{2+} cations by dispersed and granular MMT is 30 min.

The sorption curve of Mn^{2+} (II) ions for both sorbents has a weakly pronounced minimum at 30 min (Figure 1c). It should be noted that with an increase in time from 30 to (40-60) min, the degree of sorption of manganese (II) cations increases insignificantly.

As for the sorption of V^{4+} cations, for dispersed (0.2 mm) and granular (0.7 mm) montmorillonite at 15 min of the process, the degree of their sorption is

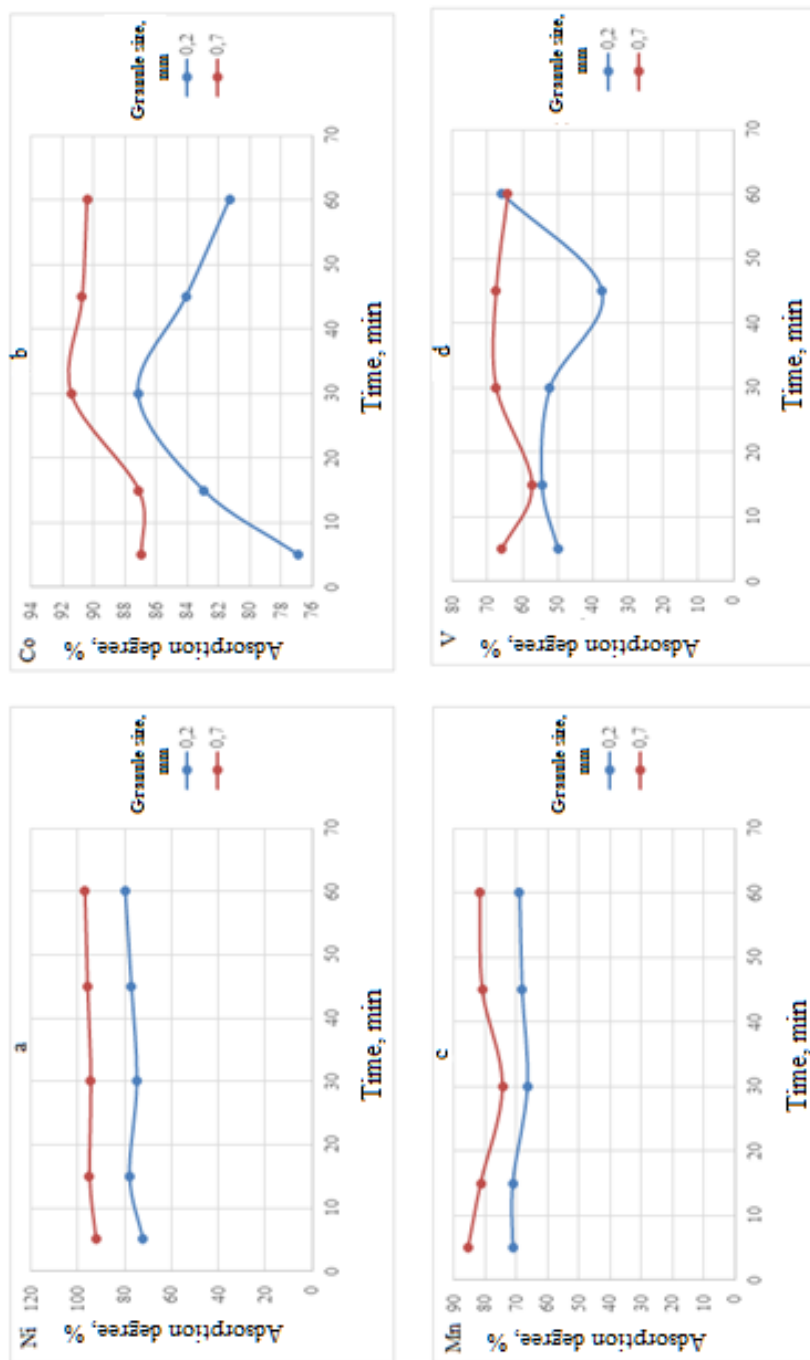


Figure 1 – Influence of the size of granules of montmorillonite on its sorption capacity in relation to cations of nickel (a), cobalt (b), manganese (c) and vanadium (d)

practically the same and amounts to (56.0-58.0)% (figure 1 c). Moreover, the sorption curve for coarse-grained montmorillonite has the opposite character of the sorption curve of the powdered sorbent. Thus, coarse-grained montmorillonite sorbs 15% more in the first 5 minutes of the process compared to the dispersed sample. With an increase in time from 5 to 15 min, the degree of vanadium sorption by granular MMT decreases by 8%, and in dispersed ones increases by 5%. In the system under study, the opposite processes occur: when coarse-grained MMT is used, desorption of sorbed cations from MMT into the solution takes place, while dispersed MMT is accompanied by sorption of ions. With an increase in the time from 15 to 30 min, the degree of sorption by granular MMT already increases to 68.0%, and, on the contrary, decreases to 52.0% with the hyperglymed. In this case, coarse-grained MMT adsorbs ions, while dispersed MMT is characterized by desorption of ions, which occurs most intensively in the interval of 20-30 min. At 60 min, the degree of sorption of V^{4+} cations becomes practically the same for both types of MMT(64,0 -66,0)%. Based on the data, it follows that in the sorption of vanadium, coarse-grained MMT is also more effective at 30 min of the process. Thus, in the sorption purification of wastewater from heavy metals, it is advisable to use montmorillonite with a granule size of 0.7 mm for 30 min.

The degree of purification of metal-containing aqueous medium significantly depends on time, temperature, concentration of sorbed cations and the rate of montmorillonite (S:L ratio). The study of the effect of temperature, time and consumption of montmorillonite was studied at a constant concentration of heavy metal cations equal to 200 mg/l (figure 2 a, b, c).

The analysis of the obtained results showed that the sorption curves depending on the factors under study for all cations are of the same type and are represented by almost rectilinear straight lines. However, the course of the ion sorption curves is determined by the process parameter. With the duration of the process, the sorption curves of cations have a weakly pronounced tendency to increase (figure 2 a), while with increasing temperature they slightly decrease (figure 2 b). With an increase in temperature, the degree of sorption of cations slightly decreases, which is due to a slight desorption of cations from the sorbent into the solution (figure 2b). Moreover, this tendency is most pronounced for the sorption of V (IV) cations, the degree of sorption of which decreases by 24% at 90°C. That is, an increase in temperature initiates the process of desorption of cations, but most of vanadium (IV) ions.

The most significant effect on the sorption of all cations is exerted by the S:L ratio (MMT norm). It follows from the results obtained that an increase in the load of the sorbent has a direct proportional effect on the residual content of all cations in the solution (figure 2 c). Thus, the best degree of its purification is achieved at the highest consumption of 1.5 g of MMT per 100 g of metal-containing solution and amounts to 82.64% Mn^{2+} , 85.59% Ni^{2+} , 86.36% Co^{2+} and 52.29% V^{4+} .

Based on the data, it follows that the duration and temperature of the process do not have a significant effect on the sorption capacity of MMT. The process of purification of a metal-containing solution in the presence of all studied cations is largely determined by the sorbent norm.

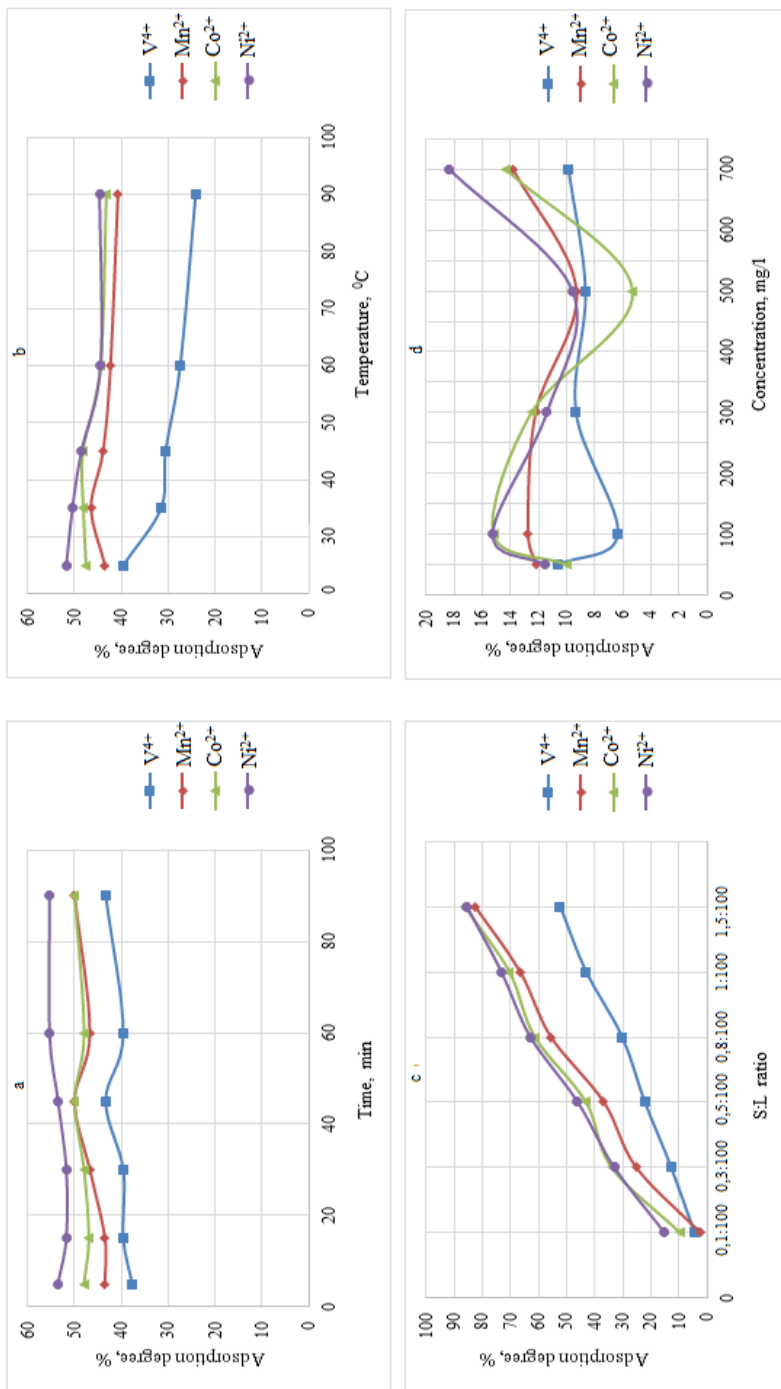


Figure 2 – Influence of various factors on the degree of sorption of Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, V⁴⁺ cations in their joint presence

The influence of the concentration of the sorbed cations was investigated at a constant temperature of 25°C and the ratio S:L = 1.5:100 for 30 min. The sorption curves depending on the concentration of the sorbed cations have an abrupt (extreme) character (figure 2d). So the curves of sorption of cations Co^{2+} and Ni^{2+} have an identical character, on which max and min are prescribed at their concentration of 100 mg/l and 500 mg/l, respectively. When the content of cations is up to 50 mg/l, the process of their sorption occurs, from 50 to 500 mg/l – desorption, and in a more concentrated solution (500 mg/l) - sorption again. The process of sorption of Mn^{2+} and V^{4+} cations proceeds according to a different type, their sorption curves are characterized by the presence of one min at a concentration of 100 mg/l for V^{4+} ions and 500 mg/l for Mn^{2+} cations. At the indicated concentrations of tetravalent vanadium and divalent manganese, sorbed cations are released from MMT into the solution (desorption), which is apparently due to the tendency of the system to an equilibrium state.

The behavior of the sorbed cations in solution is possibly related to the size of their ions. The ionic radii of the Co^{2+} and Ni^{2+} ions are 0.78 and 0.74 Å, respectively, and the closeness of the size of their ionic radii determines practically the same character of the sorption curves. The Mn^{2+} cation has a larger radius size (0.91 Å) compared to the two previous ions and in the range of their concentrations from 50 to 300 mg/l the degree of solution purification remains almost constant, desorption is recorded only in a concentrated solution at 500 mg/l. In quantitative terms, Co^{2+} and Ni^{2+} ions are sorbed more than Mn^{2+} cations, which affects the effect of ion size on the sorption capacity of MMT. However, the sorption of V^{4+} ions does not fit into this pattern. Having a small ionic radius (0.61 Å) in comparison with other cations, instead of the expected high degree of solution purification, MMT exhibits the lowest sorption capacity with respect to tetravalent vanadium. It is possible that the vanadyl cation VO^{2+} is sorbed from the solution, the ionic size of which is larger than not only the V^{4+} ion, but also the Co^{2+} , Ni^{2+} , and Mn^{2+} ions. As a result, first of all, montmorillonite adsorbs smaller ions (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}), and vanadyl ion is sorbed on the remaining free sorption centers. It is this that can explain the lower degree of purification of the solution from vanadium for all studied factors in comparison with others. The degree of purification from vanadium (IV) is 34.0% less than the degree of purification from cobalt (II), 33.3% less than that of nickel (II) and 30.0% from manganese (II).

Graphic processing of the results obtained showed that, regardless of the factors affecting the sorption of cations, the sequence of sorbed cations in the system. According to the efficiency of absorption of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , V^{4+} ions by natural montmorillonite in their joint presence, they are arranged in the following order: $\text{Ni}^{2+} \geq \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{V}^{4+}$.

The results of the conducted studies indicate the possibility of effective use of bentonite clays of the Tagan field in the purification of wastewater from heavy metal cations.

REFERENCES

- [1] Somin V.A., Komarova L.F. The use of a sorbent based on bentonite clays and sawdust for water from metal compounds // Polzunov Bulletin. 2009. No. 3. P. 356-360.
- [2] Kosov V.I., Ispiryan S.R. The use of peat for the purification of waters polluted by oil products // Water and Ecology: problems and solutions. 2001. No. 4. P. 41-46.
- [3] Jingming G., Xiaoqing W., Xiulan Sh., Shuang Y., Chenlin Y., Xianluo H. Adsorption of heavy metal ions by hierarchically structured magnetite-carbonaceous spheres // Talanta. 2012. Vol. 101, No. 2. P. 45-52.
- [4] Tahir S.S., Naseem R. Removal of Cr (III) from Tannery Wastewater by Adsorption onto Bentonite Clay // Separation and Purification Technology. 2007. Vol. 53. P. 312-321.
- [5] Dubey S.P., Gopal K. Adsorption of Chromium (VI) on Low Cost Adsorbents Derived from Agricultural Waste Material: A Comparative Study // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 145. P. 312-470.
- [6] Shakirova V.V., Sadomtseva O.S., Koshkin E.M., Kozhina A.D. Investigation of the sorption processes of some ions of heavy metals on natural materials // Natural sciences. Chemistry. 2016. No. 4(57). P. 118-124.
- [7] Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. Vol. 140, No. 2. P. 114-131.
- [8] Kanygina O.N., Chetverikova A.G., Strekalovskaya A.D., Varlamova O.V. On the issue of sorption water purification with montmorillonite containing clay // Bulletin of OSU. 2014. No. 9(170). P. 160-163.
- [9] Ramazanov A.Sh., Gamil Kasim Esmail. Purification of wastewater from galvanic production from heavy metals using montmorillonite clay // Ecology and Industry of Russia. 2015. Vol. 19, No. 12. P. 11-15.

Резюме

*Ө. Ж. Жүсіпбеков, Р. М. Чернякова, А. А. Ағатаева,
Н. Н. Қожабекова, Р. А. Қайыңбаева, Г. Ш. Сұлтанбаева*

СУЛЫ-ТҮЗДЫ ЖҮЙЕДЕН ТАБИҒИ МОНТМОРИЛЛОНИТ АРҚЫЛЫ
АУЫР МЕТАЛЛ КАТИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ

« $Mn^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+} - V^{4+} - H_2O$ – монтмориллонит» моделді жүйесіндегі ауыр металл катиондарына қатысты Таған кен орнының табиғи монтмориллонитінің сорбциялық қасиеттері зерттелді. Температураның, процесс ұзақтығы мен ерітінді концентрациясының, сондай-ақ сорбент мөлшерінің катиондардың сорбциялану дәрежесіне әсері қарастырылды. Сорбция процесінің оңтайлы жағдайлары ($25^{\circ}C$, 30 мин, Т:Ж = 1,5:100) анықталды, осы жағдайларда ерітіндіні Co^{2+} катионынан тазарту дәрежесі 86,36 %, Ni^{2+} - 85,59 %, Mn^{2+} - 82,64 % және V^{4+} - 52,29 % құрайды. Сорбция қисықтарының сипаты сорбцияланатын катионның табиғатына байланысты. Табиғи монтмориллонитпен сорбциялану тиімділігі бойынша иондар келесі ретпен орналасады: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > V^{4+}$. Жүргізілген зерттеу нәтижелері Таған кен орнының бентонитті саздарын ағын суларды ауыр металл катиондарынан тазартуда тиімді қолдану мүмкін екенін дәлелдейді.

Түйін сөздер: сорбция, табиғи монтмориллонит, ауыр металдар, сорбция, катиондар.

Резюме

У. Ж. Джусипбеков, Р. М. Чернякова, А. А. Агатаева,
Н. Н. Кожобекова, Р. А. Кайынбаева, Г. Ш. Султанбаева

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ВОДНО-СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ ПРИРОДНЫМ МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

Исследованы сорбционные свойства природного монтмориллонита Таганского месторождения по отношению к катионам тяжелых металлов на модельной системе « $Mn^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+} - V^{4+} - H_2O - \text{монтмориллонит}$ ». Рассмотрено влияние температуры, продолжительности процесса и концентрации растворов, а также нормы сорбента на степень сорбции катионов. Определены оптимальные условия процесса сорбции (25°C, 30 мин, Т:Ж = 1,5:100), при которых степень очистки раствора составляет до 86,36 % от Co^{2+} , 85,59 % от Ni^{2+} , 82,64 % от Mn^{2+} и 52,29 % от V^{4+} . Характер кривых сорбции определяется природой сорбируемого катиона. По эффективности поглощения природным монтмориллонитом ионы располагаются в следующем порядке: $Ni^{2+} \geq Co^{2+} > Mn^{2+} > V^{4+}$. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности эффективного применения бентонитовых глин Таганского месторождения в очистке сточных вод от катионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: сорбция, природный монтмориллонит, тяжелые металлы, сорбция, катионы.

Information about authors:

| | |
|--|---|
| <i>Jussipbekov Umirzak Zhumasilovich</i> | Corresp. Member of the NAS of the RK, doctor of technical sciences, professor, JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Republic of Kazakhstan; jussipbekov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-2354-9878 |
| <i>Chernyakova Raisa Mikhailovna</i> | Doctor of technical sciences, professor, JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Republic of Kazakhstan; chernyakova1947@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-1243-3527 |
| <i>Agatayeva Aktolkyn Abdualiyevna</i> | Ph.D., researcher, JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Republic of Kazakhstan; aktolkynabduali@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-6920-4795 |
| <i>Kozhabekova Nazym</i> | Candidate of chemical sciences, junior researcher, JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Republic of Kazakhstan; kojabekova@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-7657-1403 |
| <i>Kaiynbayeva Raushan Alibekovna</i> | Candidate of technical sciences, leading researcher, JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Republic of Kazakhstan; raushan_1972@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-2385-0839 |
| <i>Sultanbayeva Gita Shamilyevna</i> | Candidate of technical sciences, senior researcher, JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Republic of Kazakhstan; sultanbaeva@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-4347-2599 |

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

Коллектив АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» поздравляет заведующего лаборатории Химии нефти и нефтехимического синтеза, доктора химических наук, профессора Кадирбекова Кайрата Адырбековича с награждением почетной грамотой Комитета по обеспечению качества в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за выдающийся вклад в аттестацию квалифицированных научных и научно-педагогических кадров.



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІНІҢ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ САЛАСЫНДА САПАНЫ ҚАМТАМАСЫЗ ЕТУ КОМИТЕТІ

ГРАМОТА

Құрметті Кайрат Адырбекович!

*Қазақстан Республикасы білім және ғылым министрлігінің
білім және ғылым саласында сапаны қамтамасыз ету комитеті*

*Сізге жоғары білікті ғылыми және ғылыми-педагогикалық
кадрларды аттестаттау ісіне сіңірген ерен еңбегіңіз үшін алғыс білдіреді.*

Білім мен ғылым саласындағы ұлы көңіліңіз тоқтамасын!

*Тәуелсіз Қазақстанның білімі мен ғылымының өрлеуі жолындағы
еңбектеріңізде ыстық қайрат, нұрлы ақыл, жылы жүрек жолдасыңыз болсын.*

*Қызметіңізде үлкен табыстарға жете беріңіз деген ниетпен
деніңізге саулық, бақ-береке тілейміз!*

ТӨРАҒА

Г. КОБЕНОВА

НҮР-СҰЛТАН - 2020

* * *

С 20.03.2020 по 20.05.2020 Фонд Первого Президента Республики Казахстан Елбасы проводил конкурс на соискание грантов по предоставлению финансирования научно-исследовательских проектов и работ молодых ученых в области прикладных научных исследований по приоритетным направлениям наук, технологий и техники в высших учебных заведениях и научных организациях Республики Казахстан.



Коллектив АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» сердечно поздравляет главного научного сотрудника лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ, доктора PhD Малмакову Айгуль Ербосыновну с победой на конкурсе Фонда Нурсултана Назарбаева «Гранты на научные исследования» и желает крепкого здоровья и дальнейших творческих успехов!

МАЗМУНЫ – СОДЕРЖАНИЕ – CONTENTS

| | |
|---|-----|
| Ергожин Е.Е. , Чалов Т.К., Хакимболатова К.Х., Ковригина Т.В., Мельников Е.А. Исследование эффективности безреагентной электромагнитной обработки исходной воды на нефтехимических предприятиях..... | 5 |
| Ергожин Е.Е. , Бектенов Н.А., Калмуратова К.М., Садыков К.А., Абдралиева Г.Е., Кайнарбаева Ж.Н. Синтез и исследование хелатообразующих ионитов на основе сополимеров эпоксиакрилатов..... | 24 |
| Умерзакова М.Б., Доненов Б.К., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Получение сульфированного производного жирных кислот масла спирулины..... | 34 |
| Жолмаганбетова М.А., Усманов С., Омарова Г., Закиров Б.С., Байбацаева Ш., Рамазанова Э.Н. Мырыш фитокосылысы мен монокальцийфосфаттан фосфорлы тынайтыкыш алу..... | 43 |
| Джумадилов Т.К., Ысқақ Л.К., Тотхусқызы Б., Мырзахметова Н.О., Суберляк О.В. Синтез молекулярно-импринтированных полимеров комплементарных к ионам лантана и скандия..... | 52 |
| Сатаева С.С., Михайлова К.А. Жол төсеуге арналған битумдардың негізгі физика-химиялық қасиеттері..... | 63 |
| Zhangabay N., Utelbayeva A., Yermakhanov M., Kirgizbayeva A., Khassankhodjayeva B. Hydrogenation of benzene in batch reactor..... | 70 |
| Джелдыбаева И.М., Каирбеков Ж., Сүймбаева С.М., Ермолдина Э.Т. Жидкофазное гидрирование циклопентадиена на модифицированных скелетных никелевых катализаторах..... | 79 |
| Jumadilov T.K., Yskak L.K., Totkhyskyzy B., Zhambylbay N.Zh., Myrzakhmetova N.O., Suberlyak O.V. Selectivity of interpolymer systems with respect to lanthanum ions..... | 88 |
| Сатаева С.С., Нариков К.А. Ақтау зауыты битумдарының негізгі көрсеткіштері..... | 95 |
| Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Имангазы А.М., Химэрсэн Х. Влияние сшивающего агента на электрохимическое и конформационное поведение полимеров с молекулярными отпечатками на основе метакриловой кислоты и 4-винилпиридина в водной среде..... | 103 |
| Каирбеков Ж., Джелдыбаева И.М., Ахметов Т.З., Есеналиева М.З. Влияние ультразвука на термохимическую переработку мазута с добавками сланца при разных давлениях..... | 119 |
| Досжанова К.А., Куандыкова А.Б., Джиелмбаев Б.Ж., Бурилов А.Р. Синтез новых α -аминофосфонатов на основе циклогексиламинов в условиях реакции Кабачника-Филдса..... | 126 |
| Джумадилов Т.К., Тотхусқызы Б., Ысқақ Л.К., Гражулявичюс Ю.В. Извлечение ионов иттрия интерполимерными системами на основе промышленных ионитов..... | 134 |
| Солиев Л., Жумаев М.Т., Фрицкий И.О. Строение фазового комплекса системы К, Mg, Ca SO ₄ , Cl-H ₂ O при 0 °С..... | 142 |
| Imangazy A.M., Kaidar B. Obtaining carbon fibers based on coal tar by electrospinning method..... | 151 |
| Джумадилов Т.К., Тотхусқызы Б., Ысқақ Л.К., Аскара Т., Гражулявичюс Ю.В. Особенности дистанционного взаимодействия гидрогелей полиакриловой кислоты и полиэтиленimina..... | 160 |
| Zholmaganbetova M.A., Usmanov S., Baybashchaeva Sh., Makhmudov K.U., Makhmudov R.U., Usmanov H. Research of production technologies, microbiological and agrochemical characteristics of fertilizers based on mono-, dicalcium phosphate with zinc phyto-compound. Communication 2. Study of microbiological and agrochemical characteristics of a composition based on mono-, dicalcium phosphate with a phyto-compound of zinc..... | 169 |

| | |
|--|-----|
| <i>Джумадилов Т.К., Утешева А.А., Кондауров Р.Г., Гражсулявичюс Ю.В.</i> Особенности сорбции ионов уранила интерполимерной системой полиметакриловая кислота-поли-4-винилпиридин..... | 176 |
| <i>Таженбаева У.Ж., Аяпбергенов Е.О., Елигбаева Г.Ж.</i> Исследование химических реагентов для борьбы с коррозией в условиях месторождения Узень..... | 185 |
| <i>Mikhailovskaya T.P., Kurmakyzy R., Tolemisova D.K., Kadirbekov K.A.</i> Oxidative ammonolysis of 4-methylpyridine on oxide vanadium-titanium-zirconium catalyst modified by tin and tungsten oxides..... | 196 |
| <i>Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Agatayeva A.A., Kozhabekova N.N., Kaiynbayeva R.A., Sultanbayeva G.Sh.</i> Sorption of heavy metal cations from a water-salt system by natural montmorillonite..... | 204 |

Информационные сообщения

| | |
|---|-----|
| Почетная грамота Кадирбекову Кайрату Адырбековичу..... | 213 |
| Свидетельство Малмаковой Айгуль Ербосыновне, победителю конкурса Фонда Нурсултана Назарбаева «Гранты на научные исследования»..... | 214 |

Правила оформления статей «ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

«Химический журнал Казахстана» является органом ордена Трудового Красного Знамени АО «Института химических наук им. А.Б. Бектурова».

Цель журнала – освещение новых идей, проблемных вопросов науки и техники, последних разработок и исследований для широкого круга специалистов, публикует работы по широкому кругу фундаментальных, прикладных и инновационных исследований в области химии и химической технологии.

Перед подачей статьи для публикации просим оформить ее в соответствии с правилами оформления.

2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАТЕЙ

Для регистрации и публикации статьи материал статьи представляется в редакцию (Казахстан, 050010, Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Химический журнал Казахстана) в комплекте со следующими документами:

1. Сопроводительное письмо в редакционную коллегию Журнала от организации, в которой данное исследование выполнено с утверждением, что материал рукописи нигде не публиковался и не находится на рассмотрении для опубликования в других журналах.

2. Акт экспертизы.

3. Сведения об авторах: Фамилия, имя и отчество каждого автора, служебные адреса с указанием почтового индекса, адрес электронной почты и ORCID.

4. Научные учреждения, высшие учебные заведения, промышленные предприятия и каждый автор научной статьи, имеющий ученую степень доктора, кандидата наук или степень PhD, представляют ксерокопию или скан-версию квитанции о подписке на «Химический журнал Казахстана». (Подписной индекс в каталоге АО «КазПочта» или в дополнении к нему – 75 241). Без этого документа статьи не принимаются.

5. Электронная версия статьи должна быть представлена по электронному адресу: ics_rk@mail.ru и адресована в Редакцию Химического журнала Казахстана. Файл должен быть назван по фамилии первого автора на английском языке.

3. СТРУКТУРА ПУБЛИКАЦИЙ

3.1. В начале статьи указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК), соответствующий заявленной теме. Далее, после отступа строки указывается **название статьи** прописными буквами, шрифт – полужирный, выравнивание текста по центру.

3.2. Далее, после отступа строки, указываются **инициалы и фамилии автора(-ов)** прописными буквами, шрифт нежирный, курсив, выравнивание текста по центру. Фамилия автора, с которым следует вести переписку, должна быть отмечена звездочкой (*): *С. С. САТАЕВА**, *А. М. ДЖУБАНАЛИЕВА*.

3.3. Через строку следуют наименование(я) организаций (в английском тексте необходимо указывать официально принятый перевод названия) (указывать часть названия организации, которая относится к понятию юридического лица), город, страна). В английском варианте адресные сведения должны быть представлены на английском языке, в том числе город и страна. Дается строчными буквами, выравнивание по центру.

На следующей строке указывается **электронный адрес** для переписки. Дается курсивным начертанием, выравнивание текста по центру.

3.4. **Резюме (Abstract)** состоит из краткого текста (не менее 150–300 слов) на языке статьи, которое публикуется в международных базах данных в отрыве от основного текста; оно должно быть автономным, все вводимые обозначения и сокращения необходимо расшифровать здесь же.

Приветствуется структурированное резюме, повторяющее структуру статьи и включающее: **введение, цели и задачи, методы, результаты, заключение (выводы)**. В то же время, цели и задачи описываются, если они не ясны из заглавия статьи, методы следует описывать, если они отличаются новизной. В резюме включаются новые результаты, имеющие долгосрочное значение, важные открытия, опровергающие существующие теории, а также данные, имеющие практическое значение.

Аннотация не должна содержать номера соединений, экспериментальные данные, сокращения и ссылки на литературу. Дается с абзачного отступа строчными буквами, выравнивание текста по центру.

РЕЗЮМЕ только одно – в начале текста. В конце статьи после Списка литературы (дополнительно приводится перевод РЕЗЮМЕ на казахский (ТҮЙІНДЕМЕ) и на английский языки.

3.5. Далее на языке статьи приводятся **ключевые слова** (от 5 до 10 шт.), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи. Даются строчными буквами, выравнивание текста по левому краю.

3.6. **Экспериментальная часть** содержит описание хода и результатов эксперимента, характеристику полученных соединений. В начале экспериментальной части приводятся названия приборов, на которых зарегистрированы физико-химические характеристики веществ и указываются условия измерения; также указываются либо источники использованных нетривиальных реагентов (например, "коммерческие препараты, название фирмы"), либо даются ссылки на методики их получения.

Данные рентгеноструктурного анализа представляются в виде **рисунков и таблиц**. Все **новые соединения**, данные РСА которых приводятся в статье, должны быть **зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных** и иметь соответствующие **CCDC-номера**.

3.7. Статья заканчивается **списком литературы** со ссылками на русском языке и ссылками на языке оригинала. Ссылки на литературные источники в тексте приводятся порядковыми арабскими цифрами в квадратных скобках по мере упоминания. Предпочтительно, каждая ссылка должна содержать только одну литературную цитату. Список литературы должен быть представлен наиболее свежими и актуальными источниками. Избегайте излишнего самоцитирования.

3.8. После Списка литературы следует **Резюме** на двух из трех языков, который отличен от основного текста. Указывается: название статьи, инициалы и фамилии авторов, резюме, ключевые слова.

4. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСЕЙ

4.1. Объем статьи, включая аннотацию и список литературы: до 8-10 страниц. Обзорные статьи могут быть до 20 страниц. Статья должна быть напечатана на одной стороне листа А4 шрифтом TimesNewRoman, размер кегля 14 пт; межстрочный интервал – одинарный и полями: верхнее – 2 см, нижнее – 2 см, левое – 3 см, правое – 1,5 см; расстановка переносов не допускается; абзацный отступ – 1,0 см; форматирование – по ширине. Должен быть использован текстовый редактор *Microsoft Word for Windows*, в виде *doc*-файла, версия 6,0 и более поздние.

4.2. Уравнения, схемы, таблицы, рисунки и ссылки на литературу нумеруются в порядке их упоминания в тексте и должны быть вставлены в текст статьи после первого упоминания.

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».

4.3. По возможности следует готовить **рисунки** с помощью компьютера. Однотипные кривые должны быть выполнены в одинаковом масштабе на одном рисунке. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписях к рисункам. Для всех **рисунков** необходимо представить графические файлы в формате *jpg* с минимальным разрешением 300 dpi. Надписи на рисунках должны быть на английском языке и по возможности заменены цифрами, расшифровка которых дается в подписи к рисунку.

Рисунок 1 – Детали прибора.

4.4. Каждая **таблица** должна иметь тематический заголовок и порядковый арабский номер (без знака №), на который дается ссылка в тексте (таблица 1). Название таблицы располагается над таблицей слева без абзацного отступа в одну строку с ее номером через тире без точки после названия.

4.5. При выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться системы СИ: **В десятичных дробях целая часть отделяется от дробной не запятой, а точкой.**

Для всех впервые синтезированных соединений обязательны данные элементного анализа либо масс-спектры высокого разрешения.

4.6. По требованиям международных баз данных Scopus, Clarivate Analytics, Springer Nature при оценке публикаций на языках, отличных от английского, библиографические списки должны даваться не только на языке оригинала, но и в латинице (романским алфавитом). Поэтому авторы статей, подаваемых на русском и казахском языке, должны предоставлять список литературы в двух вариантах: *один на языке оригинала (Список литературы), а другой — в романском алфавите (References)*. Последний список входит в английский блок, который расположен в конце статьи.

Список источников в References должен быть написан только на романском алфавите-латинице (при этом он должен оставаться полным аналогом Списка литературы, в котором источники были представлены на оригинальном языке опубликования).

Для написания ссылок на русскоязычные источники (и источники на иных, не использующих романский алфавит, языках) следует использовать **ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПЕРЕВОД** и **ТРАНСЛИТЕРАЦИЮ** (см. Требования к переводу и транслитерации).

Транслитерацию можно выполнить на сайте <http://www.translit.ru>.

Условные сокращения названий русскоязычных журналов и справочников приводятся в соответствии с сокращениями, принятыми в "Реферативном журнале Химия": <http://russchembull.ru>; англоязычных и других иностранных журналов – в соответствии с сокращениями, рекомендуемыми издательством «Springer and Business Media»: <http://chemister.ru/Chemie/journal-abbreviations.htm>

Приводятся фамилии и инициалы **всех авторов** (сокращения и *др.* и *etal.* не допускаются).

В Списке литературы и в References все работы перечисляются **В ПОРЯДКЕ ЦИТИРОВАНИЯ**, а **НЕ** в алфавитном порядке.

DOI. Во всех случаях, когда у цитируемого материала есть цифровой идентификатор (DigitalObjectIdentifier – doi), его необходимо указывать в самом конце описания источника. Проверять наличие doi у источника следует на сайте <http://search.crossref.org> или <https://www.citethisforme.com>.

5. ОЦЕНКА И ПРИНЯТИЕ ПУБЛИКАЦИЙ

После получения рукописи и оповещения авторов первоначальную оценку соответствия рукописи профилю журнала, актуальности и новизне проводит редактор Журнала; затем она направляется рецензенту на первичное “слепое” рецензирование в течение 14 рабочих дней. Далее используется второе “слепое” рецензирование одним из членов редколлегии, когда рецензент знает об авторе, автор о рецензенте – нет. После высказанных замечаний рукопись направляется на **первичную доработку** (до 7 календарных дней).

После получения доработанного варианта текста он направляется на **повторное рецензирование** (до 14 рабочих дней). Рецензент дает заключение об опубликовании или отклонении статьи.

После этого **научный редактор** журнала высказывает замечания, вносит исправления и согласовывает их с авторами.

После научного редактирования текст направляется **литературному редактору**. Литературный редактор проверяет соответствие оформления рукописи Правилам журнала. Он делает замечания, вносит исправления и согласовывает их с авторами.

Небрежно оформленные рукописи получают более низкий приоритет в очереди на публикацию.

Рецензенты оценивают публикации на соответствие критериям журнала.

- степень интереса статьи для аудитории журнала;
- значимость, оригинальность;
- корректность постановки эксперимента и интерпретации результатов исследования;
- целесообразность цитируемой литературы;
- ясность и логичность изложения;
- оформление статьи, в соответствии с Правилами для авторов.

Рецензирование проводится конфиденциально.

Рецензенты выявляют в рецензии аспекты, делающие поданную статью интересной для читателя журнала, и указывают на недостатки представляемых результатов, которые не позволяют принять статью к печати. Редакция оставляет за

собой право сокращать текст и вносить редакционную правку, в том числе в название работы.

Редактор принимает окончательное решение о принятии рукописи к публикации в журнале. Рукописи, оформленные не по правилам, возвращаются авторам без рассмотрения. При отправке статьи авторам на доработку по замечаниям редактора и рецензентов, она повторно рецензируется, и редколлегия вновь решает вопрос о приемлемости статьи для публикации. Переработанная рукопись должна быть возвращена в редакцию в течение месяца.

Датой принятия к печати считается дата поступления версии, удовлетворяющей всем требованиям Журнала. Очередность публикации устанавливается по дате принятия статьи к печати.

В журнал принимаются статьи, содержащие оригинальные, ранее не опубликованные в печати, и не находящиеся на рассмотрении в других периодических изданиях.

Редакционная коллегия Журнала

Редактор *Н. Ф. Федосенко*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 29.03.2021.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 13,9 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.