

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** (69)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2020 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2020



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

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

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

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

**Редакция алқасы:**

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

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

**Жауапты хатшы:**

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

**Редакция кеңесінің мүшелері:**

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

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

**Редакцияның мекен-жайы:**

050010 (А26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қаласы, Ш. Уалиханов көшесі, 106.

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

Факс: 8-727-291-24-64. E-mail: ics\_rk@mail.ru

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

**Редакционная коллегия:**

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

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

**Ответственный секретарь:**

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

**Члены редколлегии:**

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

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

**Адрес редакции:**

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

---

© АО «Институт химических наук  
им. А. Б. Бектурова», 2020

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

---

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

**Editorial team:**

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

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

**Executive Secretary:**

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

**Members of the editorial board:**

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

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

**Address of the Editorial board:**

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

*Е. Е. ЕРҒОЖИН, Н. А. БЕКТЕНОВ, Қ. А. САДЫКОВ, К. М. ҚАЛМҰРАТОВА*

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

## ИОНАЛМАСТЫРҒЫШ ПОЛИМЕРЛЕРДІ ЛАБОРАТОРИЯДА АЛУ ЖОЛДАРЫ

**Аннотация.** Жұмыста жаратылыстану саласында білім алушыларға жоғары молекулалы қосылыстар химиясы пәні бойынша "ион алмастырғыш полимерлері" элективті курсын өткізуге қажетті зертханалық жұмыстардың үлгілері берілген. Осы тұрғыда, алдын ала белгілі қасиеттер тән, берілген құрылымдағы полимерлерді алу әдістерін жүйелеу жолдары мен заңдылығын тұжырымдауда зертханалық жұмыстардың алар орыны ерекше. Жоғары кәсіби мектептің басты міндеттерінің бірі теориялық және практикалық білімді меңгерген білікті мамандарды даярлау болып табылады. Болашақ маманның немесе зерттеушінің кәсіби құзыреттілігін қалыптастыру практикалық жұмыстың нәтижелілігін арттыру міндеттерін тиімді шешуге, нақты мақсат қоюға және химиялық эксперименттерді дұрыс жүргізумен нәтижеге қол жеткізуге мүмкіндік беретін сапалы білім беруге ықпалы мол. Мұндағы зертханалық жұмыстар ионалмастырғыш шәйірлер және мембраналар зертханасының ғалымдарының зерттеу жұмыстарының нәтижесінде дайындалып, оларды кәсіби мамандарды даярлауға қажетті оқыту процесіне енгізудің тиімділігі қарастырылған.

**Түйін сөздер:** ионалмастырғыш полимерлер, глицидилметакрилат, сополимер, алмасу сыйымдылығы, элективті курс, құзыреттілік.

Химиялық технологияда нақты қасиеттерге ие заттар алу мәселесі полимерлер алу саласына да қатысты. Осы тұрғыда, алдын ала белгілі қасиеттер тән, берілген құрылымдағы полимерлерді алу әдістерін жүйелеу жолдары мен заңдылығын тұжырымдауда зертханалық жұмыстардың алар орыны ерекше. Мұндай ұстанымдардан пәнді оқу маманға полимерлер, олардың ерекшеліктері, қасиеттері мен синтез жолдары туралы тұтас түсінік алуға мүмкіндік береді. Бұл түсініктердің осы пәнді оқу кезінде ЖОО тыңдаушыларын белсенді қызметі барысында қалыптасқаны маңызды. Практикалық қызмет тәжірибесін алу оқыту процесінің маңызды құрамдас бөлігі болып табылады, бұл ретте қызмет ақпаратты меңгеруге ғана емес, ең алдымен, әр түрлі проблемалық жағдайларда тиімді әрекет ету қабілетін дамытуға бағытталуы тиіс.

Бұл жұмыстың мақсаты жоғары молекулалық қосылыстар химиясы пәніндегі ионалмастырғыштар синтезінің қол жетімді әдістерін білім алушыларға оқытып үйретуге арналған элективті курс өткізуге қажетті эксперименттік жұмыстардың үлгілерін дайындау болып табылады.

Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы жаңа, неғұрлым күрделі полимерлік қосылыстарды синтездеу әдістерін және макромолекулалардың пайда болу механизмдері мен жылдамдығын зерттейді. Жоғары молеку-

лалық қосылыстар химиясы негіздерін білмей полимерлер өндіретін және тұтынатын өнеркәсіптің барлық салаларында технологиялық процестерді реттеу және басқару мүмкін емес. Полимерлер синтезі полимерді одан әрі қажетті бұйымға айналдыру үшін өтетін технологиялық үдеріс сатыларының бірі болып табылады. Осы үдерістердің заңдылықтарын түсіну және оларды басқара білу, алынатын жоғары молекулалы полимерлік материалдардың физика-химиялық сипаттамасын бағыттап өзгерте отырып, белгілі бір бұйымдарға көшуге мүмкіндік береді, оларды құру өндірістің соңғы мақсаты болып табылады.

Қоршаған орта жай-күйінің едәуір нашарлауы, өмірлік маңызы бар су қоймалары мен атмосфералық ауаның әр түрлі өндірістердің улы қалдықтарымен ластануы, радиоактивті және ауыр метал иондарының топыраққа және жер асты суларына түсуі – осының барлығы Қазақстан Республикасының минералдық ресурстарын кешенді қайта өңдеуді және барынша экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз етуге мүмкіндік беретін перспективті ионалмастырғыш полимерлер негізінде жаңа қалдықсыз принципті, экологиялық таза технологиялар әзірлеуді талап етеді. Сондықтан берілген құрылымы мен қасиеттері бар жаңа синтетикалық және табиғи полиэлектролиттерді алу және зерттеу жоғары молекулалық қосылыстар химиясының негізгі міндеттерінің бірі болып табылады. Ионалмастырғыш полимерлерді алу саласында көптеген еңбектердің болуына қарамастан кинетикалық және физика-химиялық көрсеткіштері жақсартылған, реакциялық қабілетті әрі қол жетімді және арзан жаңа отандық ионалмастырғыш материалдарды синтездеудің тиімді тәсілдерін тауып зерттеу қажеттілігі туындады [1, 2].

Жоғарыда аталған мәселелерді шешу үшін қашанда арнайы зерттеулер мен оны жүргізетін мамандар қажет. Жоғары кәсіби мектептің басты міндеттерінің бірі теориялық және практикалық білімі бар білікті мамандарды даярлау болып табылады. Болашақ маманның немесе зерттеушінің кәсіби құзыреттілігін қалыптастыру практикалық жұмыстың нәтижелілігін арттыру міндеттерін табысты шешуге, нақты мақсат қоюға және химиялық эксперименттерді дұрыс жүргізумен нәтижеге қол жеткізуге мүмкіндік беретін сапалы білім беру қажеттілігін меңзейді.

Бүгінгі таңда полимерлердің қолдану аясы анағұрлым кеңі түскен сайын оларды халық шаруашылығында тиімді пайдалану үшін ионалмастырғыштарға қойылатын талап дәрежесі де арта түсуде. Ионалмастырғыш заттардың ішінен КУ-1 катионитімен АН-1 аниониті кеңінен пайдаланылады. Бірақ олардың кемшіліктері бар. Мысалы: КУ-1 катионитін пайдалану арқылы гидролизденген жүйеден металл иондарын жалпы бөліп алуға болады. Бірақ, бірнеше цикл ден кейін оның механикалық беріктігінің кемитіндігі байқалады. АН-1 анионитінің кемшілігі сол, оның ерітіндідегі органикалық қышқылдарға сыйымдылығы аз.

Ғылым мен экономиканың дамуына сәйкес қашанда қоғамға пайда әкелетін, адам өміріне қажетті және бәсекеге қабілетті, қойылған талаптар-

ды қанағаттандыра алатын жаңа ионалмастырғыш заттарды алу жолдарын іздестіру мен жасау, оларды іске асыратын мамандар даярлау мәселесі әрдайым өзекті болып қала бермек.

Аталған мақсатқа сәйкес келесі міндеттер қойылды:

– «Ионалмастырғыш полимерлерді зертханада алу және оларды зерттеу әдістері» атты элективті курсы жасау;

– осы курс негізінде отандық және әлемдік ионалмастырғыштардың каталогын дайындау және осы каталог негізінде студенттер, магистранттар және докторанттарға сабақ өткізу кезінде және ғылыми жобаларымен диссертациялық жұмыстарға пайдаланылатын көрнекі құралдар мен әдістемелер құрастыру;

– студенттер, магистранттар және докторанттардың ғылыми-зерттеушілік құзіреттілігін дамыту мақсатында иониттерді зертханада алудың қарапайым әрі экологиялық қауіпсіз жолдарын көрсетіп және алынған перспективті ионалмастырғыш полимерлерді пайдаланып әр түрлі суларды тазалау жолдарын оқытып үйрету;

Аталған міндеттерді жүзеге асыру барысында жоғары және орта арнаулы кәсіптік оқу орындарында жоғары молекулалы қосылыстар химиясы курсына ионалмастырғыш полимерлерді оқыту бойынша элективті курс дайындалуда. Осы курс бойынша зертханалық және практикалық сабақтарды өткізуде, оларды зертханада алып көрсету барысында қиындықтар туындайды.

Өйткені бұрынғы пайдаланылып жүрген оқу құралдары мен зертханалық сабақтарды өткізу тәсілдері өте ескірген, жасалатын зертханалық жұмыстар экономикалық тиімсіз (көп сатылы, біршама уақытты қажет етеді, алынатын ионалмастырғыштар жаңа талаптарға сәйкес келмейді.). Сонымен қатар қазіргі кездегі білім беру мәселелерінде жеке адамның құзіреттілігін дамытуға көп көңіл бөлінуі қажет [3, 4].

Жалпы бұрыннан қалыптасқан ионалмастырғыштарды синтездеудің бірнеше сатыдан тұратын күрделі әрі экологиялық зиянды әдісі дивинил бензолмен стиролдың сополимерлерін хлорметилдеу арқылы алу. Мұндай жолмен алынатын өнімдер экологиялық және экономиялық тиімсіз, әрі әр түрлі метал иондарына селективтілігі және сорбциялық қасиеттері төмен болып табылады.

Осыған орай Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институтының ионалмастырғыш шәйрлер және мембраналар зертханасының меңгерушісі Қазақстан Республикасы Ғылым Академиясының академигі Еділ Ерғожин Ерғожаұлының жетекшілігімен және осындағы зерттеуші ғалымдардың бірнеше жылғы еңбектерінің нәтижесінде физика-химиялық қасиеттері жақсартылған, жоғары сорбциялық қабілетті және селективті қасиеттері бар көптеген жаңа ионалмастырғыштарды зертханада алудың жаңартылған тиімді, әрі қарапайым әдістері жасалды [5, 6].

Осы әдістер бойынша алынған ионалмастырғыштар мен сол әдістерге Қазақстан Республикасының инновациялық өнертабысқа және пайдалы



моделге патенттері берілген. Енді осы «Ионалмастырғыш полимерлерді зертханада алу және оларды зерттеу әдістері» элективті курсына дайындалған зертханалық жұмыстар түрлерін ұсынамыз.

**1-Зертханалық      Глицидилметакрилаттің әр түрлі  
жұмыс:            сополимерлерін алу**

Глицидилметакрилат (ГМА) пен метилметакрилат (ММА), стирол (Ст) және акронитрилдің (АКН) екілік және үштік сополимерлерін радикалдық полимерзация әдісімен органикалық еріткіштерде диметилформамид (ДМФА), бензол, 1,4-диоксан және бензоил асқын тотығы инициаторы қатысында синтезделіп алынады [7].

Ескеретін жағдай түзілетін полимер қатты болмауы керек! Қою сироп немесе сұйық бал тәрізді болуы шарт! Алынған полимер органикалық еріткіште қайта ерітіліп, бірнеше рет жуылып, этил спиртінде немесе дистилденген суда тұндырылып отырғызылады және тұрақты массаға дейін бөлме температурасында кептіріледі. Барлық алынған сополимерлер мен иониттердің инфра қызыл (ИҚ) спектрлері жарғақ және таблетка түріндегі калий бромидін пайдаланып (200 мг KBr және 1–2 мг алынған зат) “Nicolet 5700 FT-IR” спектрофотометрінде немесе сол сияқты өзге де ИҚ аналогты спектрофотометрде жазылып алынады.

**2-Зертханалық      Глицидилметакрилат, метилметакрилат,  
жұмыс:            акрилонитрил (ГМА - ММА - АКН) үштік сополимері  
                         және полиэтиленимин (ПЭИ) негізіндегі аниониттерді  
                         микротолқынды пайдалану арқылы алу әдісі**

***Жұмыс тартпа шкафта жүргізіледі!*** Тігілген үштік сополимерді (ГМА-ММА-АКН) полиэтилениминмен (ПЭИ) аминдеу органикалық еріткіште жүргізіледі. Сополимер:полиэтиленимин массалық қатынасы 1:6 тең. Механикалық араластырғышпен, термометрмен және тамшылы воронкамен жабдықталған үш мойынды колбаға 12 грамм амин (ПЭИ) салып, органикалық еріткіште ерітілген сополимердің ерітіндісін (сополимердің құрғақ массасы 2 г) біртіндеп тамшылатып қосады да 80°C температурада араластыра отырып қою гел түзілгенше қыздырады. Осыдан кейін түзілген қою массаны фарфор тостағанға салып, микротолқынды пеште 300-350 Вт кернеуінде немесе «разморозка» белгісінде (пештің маркасына сай) 15 минут (5 минутқа салып, одан кейін үзіліс жасай отырып 3 рет жалғастырамыз) ұстап және күйіп кетпеуін қадағалаймыз. Бұрын мұндай массаны қатыру үшін электр қыздырғыш пешінде 6 сағаттан 12 сағатқа дейін 80-100 °С шамасында қыздыру қажет болатын. Алынған анионитке тән қасиеті бар қатты массаны ұсақтап, түйіршіктер мөлшері (0,25-1,00) мм фракцияны електен өткізіп бөліп аламыз. Аниониттер еріткішпен бірнеше рет жуылады, Сокслет аппаратында этил спиртімен тұндырамыз. Сығылған вакууммен (25-30)°С-та тұрақты салмаққа дейін кептіріледі, содан кейін оны 5 %-дық

тұз қышқылымен  $H^+$  формаға, одан кейін 5 %-дық натрий гидроксиді ерітіндісімен  $OH^-$  формаға ауыстырамыз. Дистилденген сумен бейтарап ортаға дейін жуып тұрақты массаға келгенше бөлме температурасында кептіріледі. Аниониттің шығымы 78 %, статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) 0,1 н.  $HCl$  ерітіндісі бойынша 9,52 мг-экв/г тең болады.

3-Зертханалық жұмыс: **Глицидилметакрилат, стирол, метилметакрилат (ГМА-СТ-ММА) үштік сополимері және полиэтиленполиамин (ПЭПА) негізіндегі аниониттерді алу әдісі**

**Жұмыс тартпа шкафта жүргізіледі!** Бензол ерітіндісінде инициатор қатыстыра отырып (бензоил асқын тотығы), радикалды полимеризация әдісі арқылы синтезделген 4:1:2 қатынастағы ГМА-СТ-ММА сызықты сополимері полиэтиленполиаминмен аминделеді. Ол үшін 1:2 массалық қатынастағы ГМА-СТ-ММА: ПЭПА қоспасының органикалық еріткіштегі ерітіндісінің конденсациясы  $80^{\circ}C$ - температурада 1 сағат ішінде жүргізіледі және түзілген қою массаны фарфор тостағанға салып, микротолқынды пеште 300-350 Вт кернеуінде немесе «разморозка» белгісінде (пештің маркасына сай) 15 минут (5 минутқа салып, одан кейін үзіліс жасай отырып 3 рет жалғастырамыз) ұстап және күйіп кетпеуін қадағалаймыз. Осыдан кейін полимер 0,5-1,0 мм дейін бөлшектенді де еріткішпен бірнеше рет жуылады және Сокслет аппаратында этил спиртмен тұндырамыз. Сығылған вакууммен ( $25-30^{\circ}C$ -та тұрақты салмаққа дейін кептіріледі, содан кейін оны 5 %-дық тұз қышқылымен  $H^+$  формаға, одан кейін 5 %-дық натрий гидроксиді ерітіндісімен  $OH^-$  формаға ауыстырамыз. Дистилденген сумен бейтарап ортаға дейін жуып тұрақты массаға келгенше бөлме температурасында кептіріледі. Нәтижесінде құрамында амин тобы бар анионит ГМА-СТ-ММА-ПЭПА синтезделеді. Алынған анионит кеңістікті құрылымды және статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) 0,1н  $HCl$  ерітіндісі бойынша 6,5 мг-экв/г құрайды. Аниониттің шығымы шамамен 75 %-ға тең.

4-Зертханалық жұмыс: **Глицидилметакрилат және акрилонитрил екілік сополимерін (ГМА-АКН) полиэтиленминмен (ПЭИ) аминдеу арқылы анионит алу әдісі**

**Жұмыс тартпа шкафта жүргізіледі!** Тігілген екілік сополимерді (ГМА-АКН) полиэтиленминмен (ПЭИ) аминдеу органикалық еріткіш – диметилформамидте (ДМФА) жүргізіледі. Сополимер:полиэтиленмин массалық қатынасы 1:6 тең. Механикалық араластырғышпен, термометрмен және тамшылы воронкамен жабдықталған үш мойынды колбаға 12 грамм полиэтиленмин (ПЭИ) салып, органикалық еріткіште ерітілген сополимердің ерітіндісін (сополимердің құрғақ массасы 2 г) біртіндеп тамшылатып қосады да  $80^{\circ}C$  температурада араластыра отырып қою гел түзілгенше қыздырады. Осыдан кейін түзілген қою массаны фарфор тостағанға салып, микротол-

қынды пеште 300-350 Вт кернеуінде немесе «разморозка» белгісінде (пештің маркасына сай) 15 минут (5 минуттан ұстап, одан кейін үзіліс жасай отырып 3 рет жалғастырамыз) ұстап және күйіп кетпеуін қадағалаймыз. Осыдан кейін полимер 0,5-1,0 мм дейін бөлшектенді де еріткішпен бірнеше рет жуылады және Сокслет аппаратында этил спиртімен тұндырамыз. Сығылған вакууммен (25-30)°С -та тұрақты салмаққа дейін кептіріледі, содан кейін оны 5 %-дық тұз қышқылымен  $H^+$  формаға, одан кейін 5 %-дық натрий гидроксиді ерітіндісімен  $OH^-$  формаға ауыстырамыз. Дистилденген сумен бейтарап ортаға дейін жуып тұрақты массаға келгенше бөлме температурасында кептіріледі. ГМА-АКН-ПЭИ анионитінің шығымы 85 %, статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) 0,1 н HCl ерітіндісі бойынша 6,22 мг-экв/г тең.

5-Зертханалық жұмыс: **Глицидилметакрилат, трипропилендигликолакрилат сополимері (ГМА-ТПГДА) және ортофосфор қышқылы негізіндегі фосфор құрамды катионит алу**

ГМА-ТПГДА тігілген сополимерінің ортофосфор қышқылымен конденсациясын органикалық еріткіш (ДМФА) ортасында жүргізіледі. Сополимер:ортофосфор қышқылының массалық қатынасы 1:3 тең. Диметилформид (ДМФА) еріткішінде ісінген 5 грамм сополимерді салып, үстіне 85 %-дық ортофосфор қышқылын тамшылатып құяды. Интенсивті түрде (90-100)°С температурада 1 сағат араластырады.

**Жұмыс тартпа шкафта жүргізіледі!** Осыдан кейін түзілген қою массаны фарфор тостағанға салып, микротолқынды пеште 300-350 Вт кернеуінде немесе «разморозка» белгісінде (пештің маркасына сай) 15 минут (5 минуттан ұстап, одан кейін үзіліс жасай отырып 3 рет жалғастырамыз) ұстап және күйіп кетпеуін қадағалаймыз. Бір текті құрғақ қатты масса пайда болғанша. Осыдан кейін полимер 0,5-1,0 мм дейін бөлшектенді де еріткішпен бірнеше рет жуылады және Сокслет аппаратында этил спиртімен тұндырамыз. Сығылған вакууммен (25-30)°С-та тұрақты салмаққа дейін кептіріледі. Содан кейін оны 5 %-дық натрий гидроксиді ерітіндісімен  $OH^-$  формаға және 5 %-дық тұз қышқылымен  $H^+$  формаға ауыстырамыз. Дистилденген сумен бейтарап ортаға дейін жуып тұрақты массаға келгенше бөлме температурасында кептіріледі. Катиониттің шығымы шамамен 80%, статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) 0,1 н NaOH ерітіндісі бойынша 7,09 мг-экв/г тең болады.

6-Зертханалық жұмыс: **Глицидилметакрилат, трипропилендигликолакрилат сополимері (ГМА-ТПГДА) негізіндегі сульфокатионит алу әдісі**

Араластырғышпен, контактілі термометрмен және тамшылатып құйғышпен жабдықталған үш мойынды колбаға ацетонда ісінген 10 г ГМА-ТПГДА сополимерін салады да үстіне массалық арақатынасы сополимер:күкірт

қышқылы 1:3 ке тең болатындай етіп 30 г 96 % күкірт қышқылын қосады. Қоспаны 80 °С температурада араластыра отырып 1 сағат қыздырады.

**Жұмыс тартпа шакафта жүргізіледі!** Түзілген қою массаны фарфор тостағанға салып, микротолқынды пеште 350 Вт кернеуінде немесе «разморозка» белгісінде 15 минут (әр қайсысы 5 минуттан, одан кейін үзіліс жасай отырып 3 рет жалғастырамыз) ұстап және күйіп кетпеуін қадағалаймыз. Бір текті құрғақ қатты масса пайда болғанша. Кейінполимер 0,5-1,0 мм дейін бөлшектенді де еріткішпен бірнеше рет жуылады, Сокслет аппаратында этил спиртімен тұндырамыз. Сығылған вакууммен (25-30)°С -та тұрақты салмаққа дейін кептіріледі. Содан кейін оны 5 %-дық натрий гидроксиді ерітіндісімен OH<sup>-</sup> формаға және 5 %-дық тұз қышқылымен H<sup>+</sup> формаға ауыстырамыз. Дистилденген сумен бейтарап ортаға дейін жуып тұрақты массаға келгенше бөлме температурасында кептіріледі. Сульфокатиониттің шығымы 78 % құрайды, статикалық алмасу сыйымдылығы (САС) 0,1 н NaOH ерітіндісі бойынша 6,00 мг-экв/г тең.

Өндірістік және зертханада синтезделген сульфокатиониттердің кейбір ауыр метал иондарына қатысты сорып алу дәрежесі

Сульфокатиониттер	0,1н NaOH ерітіндісі бойынша САС, мг-экв/г	Сорбциялық сыйымдылық (СС), мг/г		
		Pb <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
КУ-2x8	4,60	372,8	236,0	280,1
ГМА-ТПГДА- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,00	407,0	383,0	371,4

Мысал ретінде кестеде көрсетілген зертханада синтезделген ГМА-ТПГДА-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сульфокатиониті және өндірістік күшті қышқылды сульфокатиониті КУ-2x8 салыстырмалы түрде берілген. Мұндағы ГМА-ТПГДА-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сульфокатионитінің КУ-2x8 катионитіне қарағанда статикалық алмасу сыйымдылығы (0,1 н NaOH ерітіндісі бойынша) және қорғасын, кобальт, мырыш иондары бойынша сорбциялық қасиеттері жақсы көрсеткіштерге ие болған. Нәтижесінде осы сульфокатионитті алудың қарапайым оңтайландырылған тәсілдері анықталды.

Осындай зертханалық жұмыстарды иониттер тақырыбындағы зертханалық сабақтарды өткізу кезінде қолдану тиімді. Себебі жоғарыдағы аталған сульфокатионит алу тәсілі қарапайым әрі қол жетімді, экономикалық тиімді, алынған сульфокатиониттің келешегі мол.

Сонымен білім алушыларды осы курс бойынша оқыту барысында өнеркәсіптің дамуына тікелей әсер ететін зерттеу жұмыстарын өз қолдарымен жасап көріп, зерттеу жұмысына араласуы олардың ғылыми көзқарастарын дұрыс қалыптастырып, дұрыс мақсат қоя білуге, ғылыми ойлауға және нәтижеге қол жеткізуге итермелейтін ғылыми-зерттеушілік құзіреттіліктерін қалыптастырады [8].

Элективті курс жоғары молекулалық қосылыстар химиясы мен технологиясы, ионалмасу, мұнай-химия және органикалық синтез саласында білім алатын студенттер мен магистранттар, докторанттар және инженерлік-техникалық қызметкерлердің білімін жетілдіру үшін пайдалануға ұсынылады.

## ӘДЕБИЕТ

- [1] Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.Ә. Эпоксимеракрилат сополимерлері негізіндегі комплекс түзгіш ионалмастыргыштар. – Алматы, 2019. – 232 б.
- [2] Ерғожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В. Синтетические и природные иониты для сорбционных технологий. – Алматы, 2018. – 440 с.
- [3] Микушина И.В. Проблемы и перспективы преподавания дисциплины «Высокомолекулярные соединения» // Проблемы химического образования в алтайском крае. Материалы краевой научно-практической конференции. – Барнаул: Изд-во Алт. унив-та, 2011. – С. 52-54.
- [4] Мария С. Пак. Теория и методика обучения химии: учебник для вузов. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2015. – 306 с.
- [5] Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.А., Садыков К.А., Калмуратова К.М., Абдралиева Г.Е. Сульфокатионит на основе сополимера глицидилметакрилата // Химический журнал Казахстана. – 2014. – № 3. – С. 98-102.
- [6] Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А. М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. – Алматы: Эверо, 2004. – 271 с.
- [7] Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1971. – 264 с.
- [8] Черепашкин С.Е. Повышение эффективности научно-исследовательской работы студентов // Нефтегазовое дело. – 2013. – Т. 11, № 1. – С. 140-146.

## REFERENCES

- [1] Ergozhin E.E., Bektenov N.A. Jepoksimetakrilat sopolimerleri negizindegi kompleks tuzgish ionalmastyrgyshtar. Almaty, 2019. 232 b.
- [2] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V. Sinteticheskie i prirodnye ionity dlja sorbcionnyh tehnologij. Almaty, 2018. 440 s.
- [3] Mikushina I.V. Problemy i perspektivy prepodavanija discipliny «Vysokomole-kuljarnye soedinenija» // Problemy himicheskogo obrazovanija v altajskom krae. Materialy kraevoj nauchno-prakticheskoy konferencii. Barnaul: Izd-vo Alt. univ-ta, 2011. S. 52-54.
- [4] Marija S. Pak. Teorija i metodika obuchenija himii: uchebnik dlja vuzov. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gercena, 2015. 306 s.
- [5] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Sadykov K.A., Kalmuratova K.M., Abdraliev G.E. Sul'fokationit na osnove sopolimera glicidilmetakrilata // Himicheskij zhurnal Kazah-stana. 2014. № 3. – S. 98-102.
- [6] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A. M. Polijelektrolity na osnove glicidilmetakrilata i ego sopolimerov. Almaty: Jevero, 2004. 271 s.
- [7] Sorokin M.F., Ljaljushko K.A. Praktikum po himii i tehnologii plenkoobra-zujushhih veshhestv. M.: Himija, 1971. 264 s.
- [8] Cherepashkin S.E. Povyshenie jeffektivnosti nauchno-issledovatel'skoj raboty studentov // Neftegazovoe delo. 2013. T. 11, № 1. S. 140-146.

## Резюме

*Е. Е. Ерғожин, Н. А. Бектенов, К. А. Садыков, К. М. Калмуратова*

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ  
ПОЛУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В статье представлены образцы лабораторных работ, необходимых для проведения элективного курса «ионообменные полимеры» по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений». В синтезе материалов с предварительно задан-

ными структурно-энергетическими свойствами и установление их закономерностей важное место занимают лабораторные работы. Как известно, одной из главных задач высшей профессиональной школы является подготовка квалифицированных специалистов, владеющих теоретическими и практическими знаниями. Формирование профессиональной компетентности будущего специалиста или исследователя предполагает качественное образование, позволяющее успешно решать задачи повышения результативности практической работы, ставить четкую цель и добиваться результатов с правильным проведением химических экспериментов.

Лабораторная работа была подготовлена учеными лаборатории ионообменных смол и мембран, где предусмотрена эффективность внедрения в учебный процесс, необходимый для подготовки профессиональных специалистов.

**Ключевые слова:** ионообменные полимеры, глицидилметакрилат, сополимер, обменная емкость, элективный курс, компетенции.

### Summary

*E. E. Ergozhin, N. A. Bektenov, K. A. Sadykov, K. M. Kalmuratova*

#### LABORATORY METHODS OF PRODUCING ION EXCHANGE POLYMERS

This article presents samples of laboratory work necessary for studying an elective course "ion-exchange polymers" of the chemistry of high molecular weight compounds. In the synthesis of materials with predefined structural - energy properties and the establishment of their laws an important place is occupied laboratory works. It is well known, one of the main tasks of a higher professional school is to train qualified specialists who possess theoretical and practical knowledge. The formation of the professional competence of a future specialist or researcher implies the need for a quality education that can successfully solve the problems of increasing the effectiveness of practical work, set a clear goal and achieve a result with the correct conduct of chemical experiments.

This paper presents samples of laboratory work, which require to learn an elective course of "ion-exchange polymers" of the chemistry of high molecular weight compounds. The laboratory works were prepared by scientists of the laboratory of ion-exchange resins and membranes, which provides for the effectiveness of introducing them into the educational process necessary for the training of professional specialists.

**Keywords:** ion-exchange polymers, glycidyl methacrylate, copolymer, exchange capacity, elective course, competences.

*У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, Р. М. ЧЕРНЯКОВА,  
Р. А. КАЙЫНБАЕВА, Г. Ш. СУЛТАНБАЕВА, А. А. АГАТАЕВА*

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

## **МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕШЛАМОВ**

**Аннотация.** Проведенный анализ существующих способов обезвреживания и утилизации нефтешлама показал, что существует множество методов его обезвреживания. Показана перспективность использования сорбционного метода очистки нефтяного шлама с использованием природных цеолитов в качестве сорбентов.

**Ключевые слова:** утилизация, нефтешлам, нефтеуглеводороды, нефтеотходы, нефтепродукты, нефтесорбенты.

Предприятия нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды. Среди нефтесодержащих отходов нефтешламы (НШ) относятся к самым распространенным видам промышленных отходов. На тонну нефти приходится до 7 т шлама. Нефтешламы представляют собой осадки с высокой плотностью. Их примерный состав: вода – от 30 до 80%, нефтепродукты – от 10 до 50% и твердые примеси – от 1 до 40%. Нефтяная часть отходов распределяется в шламовом амбаре следующим образом: 7–10% нефтеуглеводородов сорбируется на шламе, 5–10% находится в эмульгированном и растворенном состоянии, остальные углеводороды находятся на поверхности амбара в виде пленки [1]. Неорганическую часть составляют в основном оксиды кремния и железа (песок, продукты коррозии), небольшие количества (менее 1%) соединений алюминия, натрия, цинка и других металлов [2]. Согласно исследованиям ОАО «Когалымнефтегаз», содержание нефтепродуктов в шламе колеблется в пределах 2,0–13,87 г/кг. Нефтяная часть шлама представлена в основном парафино-нафтеновыми углеводородами – 41,8%. Из них 20% – твердые парафины. Асфальтены составляют 5,6%, смолы – 19,2%, углеводороды – 20,1% [3].

Нефтешламы – это смесь буровых отходов, грунтов после аварийных разливов, асфальтосмолопарафинистых отложений, полученных при очистке резервуаров [4]. В работе [5] показано, что НШ представляют сложные системы, состоящие из тяжелых нефтяных остатков, и содержат в среднем 10–56% нефтепродуктов, 30–85% воды, 1,3–46% твердых примесей.

Все известные технологии переработки НШ по методам переработки традиционно делятся на следующие группы [6–9]:

- механические – разделение на твердую и жидкую фазы;
- термические – сжигание в открытых амбарах, печах различных типов, получение битуминозных остатков;

- физические – захоронение в специальных могильниках, разделение в центробежном поле, вакуумное фильтрование и фильтрование под давлением;

- химические – экстрагирование с помощью растворителей, отверждение с применением (цемент, жидкое стекло, глина) и органических (эпоксидные и полистирольные смолы, полиуретаны и др.) добавок;

- физико-химические – применение специально подобранных реагентов, изменяющих физико-химические свойства, с последующей обработкой на специальном оборудовании;

- биохимические – микробиологическое разложение в почве непосредственно в местах хранения, биотермическое разложение;

- сорбционные – предусматривают использование различных сорбирующих материалов;

- комбинированные методы, основанные на сочетании вышеперечисленных методов.

К **механическим методам** относятся: фильтрование, отстаивание, гидрообработка, центробежное разделение, гидроциклический метод [9]. Метод фильтрования через пресс, в результате которого нефтешламы делятся на две части – примеси и жидкая составляющая. Данный процесс характеризуется довольно низкой пропускной способностью и возникает проблема утилизации отфильтрованного материала. Метод отстаивания – разделение компонентов НШ, происходит за счет различной плотности. Данный метод является медленным и неэффективным процессом, для которого требуются большие площади для отстойников и большие дозы дорогих химикатов. Гидрообработка нефтешламов при нагревании – это метод отстаивания НШ с разделением на составляющие компоненты с использованием центрифуг, сепараторов и декантеров, интенсифицируемый процессом десорбции нефтепродуктов, скорость которого увеличивается при нагревании, а также при перемешивании. К основным технологическим решениям в этой области относятся сжигание (газификация), плазменное разрушение, пиролиз [10, 11]. Сжигание наиболее популярный метод, отличается простотой, доступностью, может осуществляться непосредственно в шламонакопителях и не требует больших расходов. Однако происходит уничтожение ценных углеводородов и выброс в атмосферу вредных газов.

В последние годы *пиролизная* технология утилизации углеводородсодержащих отходов находит всё более широкое применение [8, 10, 12, 13].

К **физическим методам** относится *захоронение* в специальных могильниках, разделение в центробежном поле, вакуумное фильтрование и фильтрование под давлением [9]. Метод *сепарации* в работе [14] предлагается в технологии по утилизации обводненных нефтепродуктов.

**Физико-химические методы** используются в основном не столько для переработки и утилизации, сколько для обезвреживания углеводородных отходов [7, 9, 15, 16]. К ним относятся коагуляция и флокуляция, экстракция, флотация и др. [17]. Физико-химические методы предусматривают приме-



нение специально подобранных реагентов (растворители, деэмульгаторы, ПАВ и др.) [8]. Обычно при переработке данным методом НШ разогревают, разделяют на составные части (нефть, вода и механические примеси) и утилизируют каждый компонент [18].

*Экстракция* – процесс разделения жидких и твердых смесей путем избирательного растворения одного или нескольких компонентов в жидкости и основана на взаимном растворении полярных соединений (нефтепродукты и растворитель) [9, 15, 16]. При этом используются экстрагенты, которые извлекают либо нежелательные компоненты (смолы, асфальты), либо, наоборот, ценные компоненты (парафиновые соединения). Сам процесс сопровождается рядом трудностей: необходимостью замены или регенерации фильтров, использования постороннего вещества (экстрагента) для разделения смеси, что приводит к неизбежному загрязнению продуктов разделения.

**Химические методы** обезвреживания нефтеотходов заключаются в добавлении к ним химических реагентов [16, 19]. В зависимости от применяемого реагента протекает окислено-восстановительный процесс, осаждение, замещение, комплексообразование, кристаллизация. Одним из самых распространенных реагентов является оксид кальция, который непосредственно вносят в предварительно обработанный ПАВом нефтешлам в количестве (5–50%) по его массе с последующей сушкой смеси. При этом частицы НШ как бы заключаются в известковые оболочки-капсулы и равномерно распределяются в массе продукта. Нефтепродукты, связанные реагентом, таким образом становятся инертными, не вымываются водой, соответственно не оказывают воздействия на почву и грунтовые воды [20]. Для утилизации НШ применяют его обработку композицией из смеси извести, мела, доломитовой муки, глины и жидкого стекла (герметизатора) [21].

В последние годы **биохимические методы** обезвреживания нефтешламов находят все более широкое применение. Эти методы рассматривают как химические превращения, протекающие с участием микроорганизмов, выполняющих роль биологического катализатора [16]. Наиболее широкое практическое применение данный метод нашёл за рубежом при утилизации донных НШ и рекультивации шламонакопителей (компания Elf Aquitaine, Франция, Pro-Fer Environmental, Великобритания и др.) и в РФ для восстановления загрязненных грунтов с использованием специальных препаратов [16].

Биохимический метод характеризуется сравнительно низкими затратами (по сравнению со сжиганием и использованием химических реагентов), но отличается длительностью процесса, требует специального оборудования, больших площадей и условий проведения. Область применения ограничивается конкретными условиями применения: диапазоном активности биопрепаратов, температурой, кислотностью, толщиной нефтезагрязнения, аэробными условиями [8]. На сегодняшний день данный метод достаточно широко применяется в процессах рекультивации почвы. Следует отметить,

что обезвреживание НШ и очистка нефтезагрязненных грунтов с использованием микробных препаратов – нефтеструктуров представляют собой достаточно сложные и неоднозначные по результативности процессы [19, 22].

Среди современных методов очистки нефтезагрязненных объектов большое значение имеет их **сорбционная очистка**. Анализ зарубежной научной литературы по данному вопросу, проведенный авторами, показал, что можно выделить три наиболее многочисленных класса полимерных сорбционных материалов: целлюлозные материалы, акрилатные сополимеры и синтетические каучуки [23-25].

В настоящее время производятся коммерчески доступные полимерные сорбенты на основе вспененных карбамидоформальдегидных смол и вспененных карбамидоформальдегидных смол с включением добавок различной химической природы, товарного полипропилена, полиэтилентерефталата или отходов изделий из данных полимеров [26-28]. К перспективным полимерным нефтесорбентам относятся пенополимерные сорбенты, которые отличаются высокой селективностью по нефти и нефтепродуктам, технологичностью применения в аварийных условиях, возможностью их оперативного сбора с водной и грунтовой поверхности для отделения от нефтепродуктов, а также способностью к многократной регенерации [29-36]. Открытая ячеистая структура и высокая олеофильность материалов обеспечивают эффективность их использования в качестве нефтепоглочителей. К пенополимерным сорбентам относятся поролон, карбамидные пенопласты, материалы на основе полиуретановой пены, сорбенты на основе пенополиолефинов, пенополивинилхлорида, пенополистирола, ударопрочного полистирола, пенополиамида, пенополиуретана, волокнистого полипропилена, на основе различных полимерных смесей [25, 31-38], а также материалы из вторичных полимеров [25, 39] и с добавками модификаторов [25, 40, 41] и новые стеклообразные пеноматериалы [42-44]. В работах [23, 24, 44-46] отмечена перспективность практического использования сорбентов на основе целлюлозосодержащего (полисахаридсодержащего) и другого природного полимерного сырья, обладающих способностью к удалению нефтепродуктов, тонких нефтяных пленок с поверхности воды, например полученных из гидролизных лигнинов различного происхождения, на основе коры сосны, лиственницы и пихты, проэкстрагированной водно-органическими смесями и гидрофобизированной полиметилсилоксановой жидкостью, на основе модифицированных и немодифицированных древесных опилок, углеродного гидратцеллюлозного волокна и др.

Широкое распространение среди реагентов в практике утилизации нефтешламов получили неорганические реагенты, такие как оксид кальция и магния, действие которых обусловлено их способностью вступать в экзотермическую реакцию с водой с образованием соответствующих гидроксидов с развитой удельной поверхностью [47]. Для повышения эффективности обезвреживания нефтешламов дополнительно к негашеной извести добавляют ПАВ из класса жирных и сульфокислот, а также другие высо-

комолекулярные природные и синтетические вещества. При смешении НШ с этими компонентами в пропорции от 1:1 до 1:10 происходит адсорбция отходов на поверхности гидроксида кальция [48-51]. Изменение состава реагентов за счет введения кремнеземсодержащих добавок способствует получению более экологически безопасных продуктов [52-54]. Разработаны и запатентованы технологии утилизации нефтесодержащих отходов путем введения поглощающих добавок на основе промышленных отходов (отработанные кремнеземсодержащие сорбенты: силикагели, ОДМ-2Ф, диатомиты, углеродсодержащие сорбенты, продукты пиролиза изношенных автомобильных шин, термически обработанной рисовой шелухи, фильтровочных и поглотительных отработанных масс, являющиеся отходами масложировой промышленности) [52-66].

Исследования последних лет показывают, что дорогие промышленные сорбенты могут быть заменены на материалы, полученные из природного сырья или отходов производств [67-72]. Известно [73, 74], что шерсть является одним из лучших природных сорбентов: 1 кг шерсти может поглотить до 8–10 кг нефти, при этом природная упругость шерсти позволяет отжать большую часть легких фракций нефти. Степень извлечения нефти из нефтезагрязненных почв шерстью составляла 59,67 % [74]. Следует отметить, что после нескольких отжимов шерсть превращается в битуминизированный войлок и становится не пригодной для использования. Опилки относятся к недорогому экологически чистому, удобному в использовании и утилизации природному сорбенту. Сорбенты, полученные гидрофобизацией древесных опилок, проявляют хорошие водоотталкивающие свойства, высокую поглотительную способность по отношению к нефти и нефтепродуктам и работают в широком диапазоне температур, включая и отрицательные [75].

Для очистки сточных вод от растворенных нефтепродуктов широко используют сорбенты с развитой пористой структурой. Наибольший эффект извлечения нефтепродуктов обеспечивают поры диаметром от 1,5 до 4,5 нм [76, 77]. Традиционные углеродные сорбенты способны обеспечить довольно высокую эффективность очистки воды от нефтепродуктов и имеют очень широкий диапазон применения благодаря хорошим физико-химическим свойствам (высокая емкость, стабильная поглотительная способность, минимальное каталитическое воздействие на очищаемые среды, достаточная прочность, гидрофобность) [78-80].

В практике водоочистки от различных загрязнений используются угли из скорлупы кокосового ореха, активированные различными методами (химическим, микроволновым излучением, формование с минеральными компонентами) [81-91]. Однако для нашей республики скорлупа кокосового ореха относится к достаточно экзотическому сырью.

Интересным и малоизученным является вопрос об использовании в качестве сорбентов вторичных материалов (золошлаковых отходов), которые по химическому составу и свойствам близки к природным материалам (песок, вермикулит, растения и др.), и могут быть вовлечены в производство

фильтрующих материалов [92]. По сорбции растворенных нефтепродуктов буроугольные сорбенты не уступают древесным активным углям. Обладая достаточной прочностью, большими значениями удельной поверхности, они пригодны в качестве загрузок адсорбционных фильтров [93]. Низкие затраты на производство буроугольных сорбентов позволяют использовать их как материалы одноразового применения.

Высокими сорбционными свойствами по извлечению нефти из водонефтяной эмульсии (до 85 %) обладает высоко кальциевая зола бурых углей [94]. Менее высокие сорбционные свойства (12 %) проявляет низко кальциевая зола каменных углей, что связано с присутствием в золе оксида магния в виде медленно взаимодействующего с водой периклаза. Однако применение этих сорбентов всё же ограничивается дороговизной и достаточно жесткими требованиями к воде, направляемой на очистку [95].

Ещё менее изученным является вопрос об использовании природных алюмосиликатов с сорбционными свойствами, такими, как бентониты и цеолиты в сорбционных процессах очистки нефтезагрязнённых объектов. Известно, что мелкодисперсные глины месторождений Башкирии, обладающие слоистой структурой, снижают содержание нефтепродуктов в сточных водах в 5,4–7 раз [96]. Анализ показал, что в последние годы актуален поиск комбинированных сорбентов нового поколения [97]. Применение многокомпонентных сорбентов приводит к существенному увеличению их сорбционной емкости до 70,3 %. Среди композиций из природных материалов и техногенных отходов наилучшие сорбционные свойства имеют смеси компонентов, состоящие из высокальциевой золы-уноса и глины [94]. Установлено, что с увеличением доли золы в смеси возрастает количество извлекаемой нефти. Максимум эффекта (80 %) наблюдается при содержании высокальциевой золы-уноса в композите ~50 %. В работе [98] показана возможность применения модифицированных форм монтмориллонитовой глины в качестве сорбентов нефтепродуктов.

В работе [99] получен сорбент путем модифицирования органобентонита (производства фирмы Консит-А) дезинфектантом ПАВ (алкапав, септапав, катапав и их иодированные формы), позволяющий эффективно удалять нефтепродукты и тяжелые металлы из сточных вод и обеспечивающий их дезинфекцию.

Цеолиты, представленные минералами группы гейланд-клиноптилолита Саахаптинского и Холинского месторождений с кристаллической структурой, очищают сточные воды от растворенных нефтепродуктов на 86% [96]. Наибольшей емкостью по нефтепродуктам обладает Холинский цеолит с соотношением  $Si: Al = 5,5$ . С ростом данного соотношения увеличивается сорбционная активность цеолитов.

Сравнительные исследования сорбционной способности природных и модифицированных (декатионированных, отмытых и термообработанных) цеолитов месторождения Хонгуруу (Япония) [100-102] показали перспективность применения модифицированных цеолитов для удаления из воды и

почвы солей мышьяка и тяжелых металлов, нефтепродуктов, пестицидов, 10 фенолов, поверхностно-активных веществ, а также снижения их токсичности [100, 101]. Отмечено, что при высоких концентрациях гексадекана в водной эмульсии наибольшее значение сорбции (92,9%) наблюдалось при использовании декатионированного цеолита [102]. В то же время, при низких исходных концентрациях наибольшей эффективностью сорбции (95,8%) обладал природный необработанный цеолит. Представленные результаты доказывают возможность использования модифицированных и без обработки природных цеолитов для детоксикации и минимизации загрязнения жидких сред нефтепродуктами. При этом модифицированные цеолиты перспективны для удаления из воды и почвы солей мышьяка и тяжелых металлов, нефтепродуктов, пестицидов, 10 фенолов, поверхностно-активных веществ, а также снижения их токсичности [76].

В отличие от вышерассмотренных полимерных материалов неорганические сорбенты, природные алюмосиликаты и композиции на их основе имеют упрощенный состав, являются более дешёвыми, так как состоят из доступных компонентов, более инертны к воде и почве.

К перспективным способам очистки нефтешламов относится также комплекс мер, сочетающих различные методы. Комбинированные методы утилизации НШ позволяют достигнуть максимального эффекта их переработки при помощи одновременного применения двух и более способов. В зависимости от технических возможностей предприятия, характеристик НШ и экологических требований для их утилизации комплексные схемы переработки комбинируют отстаивание, флотацию, дегазацию, кондиционирование, осушку, обработку коагулянтами и флокулянтами, уплотнение, разделение, биоразложение [47]. Разработка способов переработки НШ с использованием механических, физико-химических методов и последующей биологической доочисткой являются, по мнению [103], экологически безопасными и позволяет более эффективно перерабатывать нефтеотход.

Институтом химии нефти СО РАН РФ) предложен комплексный метод рекультивации нефтезагрязненных шламов с применением моющих композиций на основе ПАВ и биопрепаратов, содержащих углеводородокисляющую микрофлору, для очистки отработанного нефтезагрязненного раствора [104].

По мнению авторов [105], перспективным методом является включение технологии компаундирования нефтешлама в топочный мазут в схему действующих установок по разделению НШ, что позволяет значительно упростить и удешевить этот процесс, так как отпадает необходимость доведения качества выделяемых продуктов до требуемых норм. После частичного отделения воды и крупных механических примесей нефтепродукты можно использовать в качестве компонента котельного топлива. Согласно [106], после механической сепарации НШ в него добавляют химические реагенты (деэмульгаторы, флокулянты), либо проводят инкапсулирование твердых шламов с предварительной откачкой из шламов нефти и введением

химического реагента, либо после откачки нефти осуществляют биоредерментацию, а утилизированную фазу затем используют в качестве строительного сырья.

В работе [107] предлагается предварительная высокоэнергетическая обработка (кавитационная, электроимпульсная, гидродинамическая) нефтесодержащих отходов. Данная обработка позволяет получать мазут, печное топливо и дорожно-строительные материалы при переработке тяжелых нефтесодержащих отходов, предварительно разбавленных легкими (масла, промывочные жидкости, смазки). Этот метод также позволяет увеличить выход (до 60%) светлых фракций при атмосферной перегонке углеводородной фазы НСО за счет того, что при комбинированной высокоэнергетической обработке происходит диспергация механических частиц, ассоциаты разрушаются, а вязкость уменьшается.

В настоящее время интенсивно разрабатываются новые методы термической деструкции переработки углеводородного сырья, из которых выделяются методы электрических разрядов и плазменный [8]. По первому методу в условиях высокой скорости нагрева в небольших реакционных реакторах создается температура выше 1300 °С, что позволяет разложить все сложные вещества на простейшие, исключая появление вредных выбросов типа диоксинов и фуранов. В результате переработки отходов получают высоколиквидное сырье и топливо.

Менее энергозатратна виброкавитационная технология, которая позволяет получить устойчивые водотопливные эмульсии на основе нефтешламов [7]. Использование водотопливных эмульсий улучшает экологические характеристики топлива: снижается образование оксидов азота, сажи и угарного газа. Тяжелые фракции нефтесодержащих отходов предлагается сжигать в теплогенераторах. Выделяющееся при сжигании тепло используется для получения пара или электроэнергии.

В литературе достаточно широко освещается вопрос переработки НШ микроволновым нагревом и ультразвуковой обработкой [7, 108-110]. При переработке нефтешламов в СВЧ-поле можно максимально использовать подводимую энергию. СВЧ-технология может быть использована как конечный процесс или как промежуточный в зависимости от состава исходного сырья [111]. Технология микроволновой переработки нефтешламов, разработанная Уфимским государственным нефтяным техническим университетом (РФ) с использованием микроволнового излучения 2450 МГц, нашла практическое применение на полигонах по переработке углеводородсодержащих отходов [7].

Заслуживает внимания переработка нефтешламов с применением лазера импульсного типа [12, 112]. В разработанной установке лазерный луч обеспечивает высокую температуру пиролиза отходов, при которой содержащаяся в отходах влага мгновенно распадается на молекулы кислорода и водорода. Посредством введения лазера импульсного типа и мембранного кислородного генератора и заполнения камеры газификации щелочным

электролитом обеспечивается одновременно течение процесса пиролиза и газификации с получением в виде конечного продукта метана, пригодного для использования в качестве топлива.

В работе [113] предпринята попытка использования магнитных жидкостей, полученных из высокодисперсных частиц магнетита, в процессе выделения углеводородов из НШ. Нефтешлам, смешанный с магнитной жидкостью, сепарируется с отделением твердого остатка от магнитной жидкости и мазута. Одним из наименее распространенных, малоизученных и очень интересных способов разделения водонефтяных эмульсий и, в частности, нефтешламов, является эффект вымораживания воды из эмульсионной среды [114, 115]. Так, в работе [114] исследуется влияние эффектов замораживания и оттаивания шлама предприятия органического синтеза в процессах, важных для последующего биологического обезвреживания данного отхода. Оказалось, что замораживание и оттаивание вызывает дестабилизацию структуры шлама, что ускоряет процесс его обезвоживания при центрифугировании. Используя метод криодеэмульсации, из нефтешлама выделяются вода и легкие нефтяные фракции, что обеспечивает глубокую переработку НШ. Результаты исследований в [115] показали, что комбинированная обработка нефтеотхода методом замораживания/оттаивания и ультразвуком повышает извлечение нефти из воды по сравнению только с ультразвуковой обработкой или только методом замораживания/оттаивания. Недостаток данного метода заключается в том, что процесс заморозки требует существенных затрат энергии.

Аналитический обзор методов очистки нефтешламов выявил, что наиболее прогрессивным способом является сорбционный с использованием природных сорбентов, прежде всего, это природные цеолиты [116].

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Полигон по утилизации и переработке отходов бурения и нефтедобычи: Принципиальные технологические решения. – Кн. 2. Разработка принципиальных технологических решений по обезвреживанию шламовых амбаров и нефтезагрязненного грунта. – Сургут, 1996.
- [2] Полигон по утилизации и переработке отходов бурения и нефтедобычи: Принципиальные технологические решения. – Кн. 1. Разработка принципиальных технологических процессов разделения нефтешламов. – Сургут, 1996.
- [3] Обоснование инвестиций в строительство полигона утилизации и переработки отходов бурения и нефтедобычи АО «Лукойл-Когалымнефтегаз»: Общая пояснительная. – Сургут, 1996. – Т. 1. – 125 с.
- [4] Ибатулин Р.Р., Мутин И.И., Исхакова М.Н., Сахабутдинов К.Г. Исследование свойств нефтешламов и способы их утилизации // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 11. – С. 21-25.
- [5] Романцева С.В., Миксугина А.П. О взаимосвязи углеродного состава нефтешламов с методами их утилизации // Вестник Тамбовского ун-та. Серия естест. и техн. науки. – 2003. – № 1. – С. 6-8.
- [6] Жаров О.А., Лавров В.Л. Современные методы переработки нефтешламов // Экология производства. – 2004. – № 5. – С. 43-51.

[7] Пименов А.А. Управление отходами и остатками предприятий химии и нефтехимии с использованием их ресурсного потенциала: Дис. ... д.т.н.: 03.02.08. – Самарский гос. технический университет. – Самара, 2017. – 263 с.

[8] Сулименко Л.П., Кошкина Л.Б., Маслобоев В.А. Практические аспекты использования сорбентов для санации локальных нефтезагрязненных северных территорий // Вестник Кольского науч. центра РАН. – 2017. – № 1. – С. 116-123.

[9] Кудеева А. Р. Проблема переработки и утилизации нефтяных шламов // Сб. труд. IX заочной междунар. научно-практ. конф. «Система управления экологической безопасностью». – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – С. 126-134.

[10] Прокофьева Н.Г. Разработка природоохранной пиролизной технологии утилизации углеводородсодержащих отходов с получением вторичных полезных продуктов. – Тюмень: ООО «Печатник», 2013. – 144 с.

[11] Дубовцев Д.А., Аллаяров У.Э., Абдрахманова Э.Н. Нефтешламы: хранение и накопление. Вопросы безопасности и утилизации // Нефтегазовое дело. – 2019. – № 5. – С. 31-47.

[12] Петровский Э.А., Соловьёв Е.А., Коленчуков О.А. Современные технологии переработки нефтешламов // Вестник Белгородского гос. техн. ун-та им. В.Г. Шухова. – 2018. – Т. 3, № 4. – С. 124-132.

[13] Бахонина Е.И. Современные технологии переработки и утилизации углеводородсодержащих отходов // Башкирский хим. журн. – 2015. – Т. 22, № 1. – С. 20-29.

[14] Евдокимов А.А. Обводненные нефтеотходы – значительный энергетический ресурс России // Экология и промышленность России. – 2012. – № 5. – С. 19-21.

[15] Ахметов А.Ф., Гайсина А.Р., Мустафин И.А. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения // Нефтегазовое дело. – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 108-111.

[16] Бахонина Е.И. Современные технологии переработки и утилизации углеводородсодержащих отходов. – Сообщение 2. Физико-химические, химические, биологические методы утилизации и обезвреживания углеводородсодержащих отходов // Башкирский хим. журн. – 2015. – Т. 22, № 2. – С. 41-49.

[17] Лотош В.Е. Переработка отходов природопользования. – Екатеринбург: Полиграфист, 2007. – 503 с.

[18] Янин И.М., Маркелова Н.Л. Проблемы обезвреживания нефтешламов. – С. 252-254. – По матер.сайта: [id-yug.com](http://id-yug.com) > images > id-yug > Bulatov > PDF. Дата обращения 04.12.2019.

[19] Коршунова Т.Ю., Логинов О.Н. Нефтешламы: состояние проблемы в Российской Федерации и методы снижения их отрицательного воздействия на окружающую среду // Экобиотех. – 2019. – Т. 2, № 1. – С. 75-85.

[20] Соловьянов, А.А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. – № 5. – С. 30-39.

[21] Рудник М.И., Гаврилов Ю.Л., Резанова Е.Е. Технологии и оборудование: технологическо-аппаратурные условия создания и применения комплексной переработки опасных отходов с использованием технологии «ДСР процесс» // Экологический вестник России. – 2012. – № 2. – С. 36-43.

[22] Коршунова Т.Ю. Микробиологические технологии ликвидации нефтезагрязнений в различных климатических условиях: Дис. ... д.биол.н.: 03.01.06; 03.02.03. – Уфимский ин-т биологии ГБНУ уфимского ФИЦ РАН. – Уфа, 2019. – 437 с. – По матер. сайта: <https://www.obolensk.org> > diss > Диссертация Коршуновой Т.Ю..pdf.

[23] Байбурдов Т.А., Шмаков С.Л. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор англоязычной литературы за 2000–2017 гг. (Ч. 1) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т. 18, вып. 1. – С. 36-44.

[24] Байбурдов Т.А., Шмаков С.Л. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор англоязычной литературы за 2000–2017 гг. (Ч. 2) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т. 18, вып. 2. – С. 145-153.



- [25] Магеррамов А.М., Азизов А.А., Алосманов Р.М., Керимова Э.С., Буниятзаде И.А. Использование полимеров в качестве сорбентов // Молодой учёный. – 2015. – Т. 84, № 4. – С. 38-41.
- [26] Вертячих И.М., Жукалов В.И. Полимерные волокнистые Melt Blowing материалы для ликвидации аварий с разливами нефти и нефтепродуктов// Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 53-58.
- [27] Кравцов А.Г., Марченко С.А., Зоотов С.В. Полимерные волокнистые фильтры для преодоления экологических последствий чрезвычайных ситуаций. – Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. – 280 с.
- [28] Отмахов В.И., Филоненко Д.А., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Авхимович А.В. Технологическая линия по производству полимерного волокнистого сорбента для очистки водных объектов от нефти и нефтепродуктов // Экология промышленного производства. – 2007. – № 2. – С. 74-77.
- [29] Мелкозеров В.М., Васильев С.И., Горбунова Л.Н. Сравнительный анализ характеристик полимерных сорбентов // Машиностроение и безопасность жизнедеятельности. – 2013. – № 3. – С. 10-14.
- [30] Васильев С.И., Лапушова Л.А., Мелкозеров В.М., Матвейкина Я.В., Горбунова Л.Н. Результаты исследования гидрофильности полимерных сорбентов серии «Униполимер» // Системы. Методы. Технологии. – 2016. – № 1(29). – С. 135-139.
- [31] Ксенофонтов М. А. Пенополиуретаны. Структура и свойства // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2011. – № 3. – С. 48-52.
- [32] Кахраманлы Ю.Н. Пенополимерные нефтяные сорбенты. Экологические проблемы и их решения. – Баку: Элм, 2012. – 305 с.
- [33] Кахраманлы Ю.Н., Аджамов К.Ю. Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами при аварийных разливах на поверхности грунта // Нефть и газ Западной Сибири: матер. междунауч.-техн. конф., посвящ. 55-летию Тюмен. гос. нефтегаз. ун-та; в 4 т. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. – Т. 4. – С. 321-324.
- [34] Кахраманлы Ю.Н. Критерии подбора пенополимерных сорбентов в процессе локализации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности // Вода: Химия и экология. – 2012. – № 5. – С. 70-75.
- [35] Кахраманлы Ю.Н. Классификация пенополимерных нефтяных сорбентов // Вода: Химия и экология. – 2012. – № 7. – С. 39-43.
- [36] Кахраманов Н.Т., Гаджиева Р.Ш. Сорбционные особенности пенополимерных сорбентов на основе смеси полиамида, полиуретана и АБС-сополимера // Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 2014. – № 1. – С. 47-53.
- [37] Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Шеметов А.В., Шаммазов А.А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. – М.: Химия, 2001. – 189 с.
- [38] Кулиев Т.Ф. Способы очистки грунта от нефтепродуктов на объектах железнодорожного транспорта. – Иркутск: ИрГУПС, 2003. – 195 с.
- [39] Грузинова В.Л. Вторичное использование отходов химической промышленности в системах очистки нефтесодержащих сточных вод // Вестн. Полоцк. гос. ун-та. Сер. Ф. Прикладные науки. Строительство. – 2007. – № 12. – С. 151-155.
- [40] Магеррамов А.М., Азизов А.А., Алосманов Р.М., Буниятзаде И.А. Исследование продуктов окислительного хлорфосфорилирования альфа-олефинов (гексена, октена, децена) в качестве реагентов для удаления тонкой пленочной нефти // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. – 2012. – Т. 2, № 1. – С. 165-170.
- [41] Бухарова Е.А., Татаринцева Е.А., Ольшанская Л.Н. Исследование сорбционных свойств материала на основе полиэтилентерефталата для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – Пенза: Пенз. гос. технол. ун-та, 2014. – № 1 (17). – С. 118-122.
- [42] Коган В.Е., Згонник П.В., Шахпаронова Т.С., Суворова З.В. Характер кинетических кривых нефтепоглощения стеклообразными сорбентами органической природы как функция структурных особенностей используемого полимера // Междунаучно-исслед. журн. – 2017. – № 6-2(60). – С. 88-93.

[43] Коган В.Е. Стеклообразные пеноматериалы неорганической и органической природы и перспективы очистки окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами // Записки Горного института. – 2016. – Т. 218. – С. 331-338.

[44] Собгайда Н.А. Сорбционные материалы для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов // Вестник ХНАДУ. – 2011. – Вып. 52. – С. 120-124.

[45] Семенович А.В., Лоскутов С.Р., Пермякова Г.В. Сбор проливов нефтепродуктов модифицированной корой хвойных пород // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 113-117.

[46] Скопинцев И.В., Мелешкина А.М., Мясоедова В.В. Термохимическая конверсия и композиционные сорбенты для нефтепродуктов на основе смесей целлюлозосодержащих и полимерных отходов упаковки // Изв. МГТУ «МАМИ». – 2013. – Т. 2, № 3(17). – С. 86-90.

[47] Литвинова Т.А. Современные способы обезвреживания и утилизации нефтесодержащих отходов для ликвидации загрязнения окружающей среды // Научный журн. КубГАУ. – 2016. – № 123(09). – С. 1-15.

[48] Логунова Ю.В., Гержберг Ю.М., Токарев В.В., Штриплинг Л.О. Исследование устойчивости органоминерального материала «Прекан» под воздействием природных факторов и оценка его влияния на окружающую среду // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2009. – № 2. – С. 30-33.

[49] Рудник М.И., Кичигин О.В. Технология переработки и утилизации нефтяных отходов с применением оборудования «ИНСТЭБ» // Мир нефтепродуктов. – 2004. – № 4. – С. 33-35.

[50] Маликова М.Ю., Сташок Ю.И. Новая технология утилизации промышленных отходов, содержащих нефть и нефтепродукты // Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 2005. – № 8. – С. 22-24.

[51] Воробьева С.Ю., Шпинькова М.С., Мерициди И.А. Переработка нефтешламов, буровых шламов, нефтезагрязненных грунтов методом реагентного капсулирования // Территория Нефтегаз. – 2011. – № 2. – С. 68-71.

[52] Литвинова Т.А., Винникова Т.В., Косулина Т.П. Реагентный способ обезвреживания нефтешламов // Экология и промышленность России. – 2009. – № 10. – С. 40-43.

[53] Косулина Т.П., Кононенко Е.А. Повышение экологической безопасности продукта утилизации нефтяных шламов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2012. – № 78. – По матер. сайта: <http://ej.kubagro.ru/2012/04/pdf/64.pdf>.

[54] Косулина Т.П., Цокур О.С., Литвинова Т.А. Использование обезвреживающей композиции для утилизации нефтешламов и отработанного сорбента ОДМ-2Ф // Эколог. вестник науч. центров Черноморского экон. сотрудничества. – 2013. – № 3. – С. 77-84.

[55] Литвинова Т. А., Цокур О.С., Зубенко Ю.Ю., Косулина Т.П. Решение проблемы утилизации нефтесодержащих отходов с вовлечением их в ресурсооборот // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – По матер. сайта: <http://www.science-education.ru/106-7707>.

[56] Litvinova T.A., Kosulina T., Shadrina D., Chirkova S. Recycling of oil-slimes by chemical method // European Academy Of Natural History. – 2010. – № 1. – С. 77-85.

[57] Шевцова Е.С., Литвинова Т.А. Анализ эффективности обезвреживания нефтесодержащих отходов реагентным методом // Матер. VII межд. научно-практ. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники». – Уфа: ред.-издат. центр УГНТУ, 2014. – Т. 2. – С. 101-103.

[58] Litvinova T.A., Kosulina T.P. Innovative resource saving technologies of oil-containing waste utilization // The first international scientific conference "Science of the Future". Abstracts. – По матер. сайта: <http://p220conf.ru/abstracts/download/7-earth/112-t-litvinova>.

[59] Пат. 2354670 Российская Федерация, МПК С08J11/00. Способ утилизации нефтесодержащих отходов / Косулина Т.П., Кононенко Е.А., Гамарский Д.М., Чернушина А.Н.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет». – № 2008102433/04; заявл. 22.01.2008; опубл. 10.05.2009. Бюл. 13. – 6 с.

[60] Пат. 2359982 Российская Федерация, МПК С08J11/00. Способ утилизации нефтесодержащих отходов / Косулина Т.П., Кононенко Е.А.; заявитель и патентообладатель

ГОУ ВПО «Кубанский гос. технолог. ун-т». – № 2008102432/04; заявл. 22.01.2008; опубл. 27.06.2009. Бюл. 18. – 5 с.

[61] Пат. 2395466 Российская Федерация, МПК C08J11/00. Способ обезвреживания нефтесодержащего шлама / Косулина Т.П., Литвинова (Солнцева) Т.А.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Кубанский гос. технолог. ун-т». – № 2008147569; заявл. 02.12.2008; опубл. 27.07.2010. Бюл. № 21. – 7 с.

[62] Пат. 82208 Российская Федерация, МПК C08J11/00. Линия по обезвреживанию нефтесодержащего шлама / Литвинова (Солнцева) Т.А., Косулина Т.П.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Кубанский гос. технолог. ун-т». – № № 2008152572; заявл. 29.12.2008; опубл. 20.04.2009. Бюл. № 11. – 4 с.

[63] Пат. 93791. Российская Федерация, МПК C02F1/40, Линия по производству органоминеральной добавки / Литвинова Т.А., Косулина Т.П., Щадрин Д.С., Чиркова С.С.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Кубанский гос. технолог. ун-т». – № 2010101175; заявл. 15.01.2010. опубл. 10.05.2010. Бюл. № 13. – 4 с.

[64] Пат. 92009. Российская Федерация, МПК C08J11/00. Технологическая линия комплексного обезвреживания застаревших нефтяных шламов / Косулина Т.П., Кононенко Е.А., Рогожева И.С.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Кубанский гос. технолог. ун-т». – № 2009146853; заявл. 16.12.2009; опубл. 10.03.2010. Бюл. № 7. – 4 с.

[65] Пат. 2548441 Российская Федерация, МПК C02F11/14. Способ получения органоминеральной добавки к строительным материалам / Литвинова Т.А., Косулина Т.П.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кубанский гос. технолог. ун-т». – № 2013155369/20(086401); заявл. 12.12.2013, опубл. 20.04.2015. Бюл. № 11. – 5 с.

[66] Пат. 2535699 С1 РФ, МПК C08J 11/00, B09B 3/00, C02F 101/30. Способ утилизации нефтесодержащих отходов / Косулина Т. П., Цокур О. С., Зубенко Ю. Ю.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кубанский гос. технолог. ун-т». – № 2013130720/05; заявл. 04.07.2013; опубл. 20.12.2014.

[67] Бурлака С.Д., Бруяка М.Р. Использование природных и искусственных сорбентов для очистки нефтесодержащих сточных вод // Научные труды КубГТУ. – 2017. – № 7. – С. 71-77.

[68] Бойко Ю.Н., Агошкова А.И., Гульков А.Н. и др. Природные сорбенты, используемые для очистки вод от нефти и продуктов ее переработки // Горный информ.-аналит. бюл. – 2013. – № 63. – С. 12-17.

[69] Alpha N.E., Barminas J.T., Osemeahon S.A. Modification, characterization and use of Imperata cylindrical (Toofa) fibre as oil sorbent // Chem. Sci. Int. J. – 2017. – Vol. 21, № 3. – Article no. CSIJ.39420. – URL: <https://doi.org/10.9734/CSIJ/2017/39420>.

[70] Bazargan A., Tan J., Hui Ch.W., McKay G. Utilization of rice husks for the production of oil sorbent materials // Cellulose. – 2014. – Vol. 21, № 3. – P. 1679-1688.

[71] Onwuka J.Ch., Agbaji E.B., Ajibola V.O., Okibe F.G. Kinetic studies of surface modification of lignocellulosic Delonix regia pods as sorbent for crude oil spill in water // J. Appl. Res. Technol. – 2016. – Vol. 14, № 6. – P. 415-424.

[72] Teli M.D., Valia S.P. Application of modified coir fiber as eco-friendly oil sorbent // J. Fashion Technol. Textile Engin. – 2013. – Vol. 1, № 1. – doi:10.4172/2329-9568.1000103. – По матер. сайта - <https://www.scitechnol.com> > application-of-modi...

[73] Тер-Матисова К.С., Мирошниченко Л.Г., Фесенко Л.Н., Ткаченко А.И. Использование отходов переработки шерсти и пера в качестве сорбентов нефти и нефтепродуктов // Электрон. журн. «Инженерный вестник Дона». – 2016. – № 4. – С. 1-15. – по матер. сайта <https://cyberleninka.ru> > article > ispolzovanie-othodov-pererabotki-shersti...

[74] Домбуева Б.В., Горяшкина З.В., Щербачева Л.Ф. Метод очистки почвы от нефтяного загрязнения с помощью природных сорбентов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 11: Естественные науки. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 19-25.

[75] Пашаян А.А., Нестеров А.В. Создание нефтепоглощающих сорбентов совместной утилизацией древесных опилок и нефтяных шламов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 9. – С. 144-147.

[76] Передерий М.А., Кураков Ю. И., Маликов И. Н., Молчанов С. В. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами // Химия твердого топлива. – 2009. – № 5. – С. 42- 46.

[77] Столярова, Г.В., Бариева Э.Р. Применение шунгита в качестве сорбента для очистки сточных вод // Тр. XVII Междунар. симпозиума им. акад. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Нац. иссл. Томский политех. ун-т. – 2013. – С. 621-623.

[78] Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасёва М.С., Коновалов П.Н. Новые углеродные сорбенты // Химия твердого топлива. – 2009. – № 6. – С. 36-46.

[79] Привалова Н.М., Двадненко М.В., Некрасова А.А., Привалов Д.М. Исследование сорбционных свойств фильтрующих материалов // Научный журнал КубГАУ. – 2017. – № 126(02). – По матер. сайта: <https://cyberleninka.ru> > article > issledovanie-sorbtsionnyh-svoystv-filtruy.

[80] Собгайда Н.А., Финасов А.И. Новые углеродные сорбенты для очистки вод от нефтепродуктов // Экология и промышленность. – 2005. – № 12. – С. 8-11.

[81] Sousa F.W., Oliveira A.G., Ribeiro J.P., Rosa M.F., Keukeleire D., Nascimento R.F. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology // J. of Environmental Management. – 2010. – Vol. 91(8). – P. 1634-1640.

[82] Sartape A., Mandhare A., Salvi P. Removal of Bi (III) with adsorption technique using coconut shell activated carbon // Chinese J. of Chemical Engineering. – 2012. – Vol. 20. – P. 768-775.

[83] Ello A.S., Luiz K.C. de Souza, Trokourey A. Coconut shell-based microporous carbons for CO<sub>2</sub> capture // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – Vol. 180. – P. 280-283.

[84] Sekar, M. Sakthi V., Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell // J. of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 279. – P. 307-313.

[85] Ashish S., Aniruddha M., Prathmesh S., Dattatraya P., Prakash R., Mansing A., Sanjay K. Removal of Bi(III) with adsorption technique using coconut shell activated carbon // Chin. J. Chem. – 2012. – Vol. 20, № 4. – С. 768-775.

[86] Олубунми А., Сомин В.А., Кравченко Н.И., Куликова А.В., Мачульский Д.А., Комарова Л.Ф. Изучение сорбентов из кокосовых орехов для очистки воды от нефтепродуктов // XIII Всеросс. научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука и молодежь» / Горизонты образования. – 2016. – Вып. 18. – По матер. сайта: [edu.secna.ru](http://edu.secna.ru) > media > hti\_e\_sod\_2016 (дата обращения 12.12.2019 г).

[87] Yang K., Peng J., Srinivasakannan C., Zhang L., Duan X. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating// Bioresource Technology. – 2010. – Vol. 101. – P. 6163-6169.

[88] Yang K., Peng J., Xia H. et. al. Textural characteristics of activated carbon by single step CO<sub>2</sub> activation from coconut shells // J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2010. – Vol. 41. – P. 367-372.

[89] Babel S., Kurniawan T. A. Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan // Chemosphere. – 2004. – Vol. 54. – P. 951-967.

[90] Anirudhan S., Unnithan M. R., Divya L., Senan P. Synthesis and characterization of polyacrylamide-grafted coconut coir pith having carboxylate functional group and adsorption ability for heavy metal ions // J. of Applied Polymer Science. – 2007. – № 104. – P. 3670-3681.

[91] Маунг К.К. Экспериментальное исследование сорбционных технологий для очистки сточных вод от нефтепродуктов на тепловых электростанциях Мьянмы: Дис. ... к.т.н.: 05.14.01. – М., 2018. – 134 с. – По матер. сайта: <https://mpei.ru> > diss > Lists > FilesDissertations > 349-Диссертация (дата обращения 20.12.2019 г).

[92] Ведягин А.А., Ларичкин В.В., Мишаков И.В., Носков А.С., Хлебников Б.М. Физико-химическое исследование золошлаковых отходов // Энциклопедия инженера-химика. – 2008. – № 10. – С. 21-26.

[93] Татаринцева Е.А., Бухарова Е.А., Ольшанская Л.Н. Сорбционный материал для очистки воды от нефтепродуктов// Экология и промышленность России. – 2014. – № 7. – С. 37.

[94] Ларичкин В.В., Ларичкина Н.И., Соловей М.В., Кадимова А.В., Солдышев Р.В., Александров В.Ю., Гусев К.П., Немущенко Д.А. Разработка технологии адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов с использованием твёрдых техногенных отходов – 2016. – По материалам сайта: [evansys.com](http://evansys.com) > articles > razrabotka-tekhologii-adsorbtsionnoy-ochistki-v... (дата обращения 19.12.2019 г).

[95] Ставицкая С.С., Викарчук Т.П., Петренко В.М. Сорбционные свойства комбинированного сорбента и его составляющих – донного осадка Черного моря и окисленного угля из природного сырья // Ж. П. Х. – 2011. – Т. 4, вып. 10. – С. 1635-1639.

[96] Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 359-377.

[97] Базунова М.В., Идрисов И.Ф., Базунов А.А., Ахметханов Р.М. Сорбционно-активные гибридные полимерные нанокомпозиты на основе полиэтилена и неорганических компонентов // Науч. альманах. – 2017. – № 2-3(28). – С. 422-426.

[98] Обуздина М.В., Руш Е.А. Исследование возможности модификации монтмориллонита с целью получения сорбентов нефтепродуктов // Вопросы естествознания. – 2013. – № 1 – С. 120-127.

[99] Заматырина В. Метод очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов с использованием модифицированного органобентонита: Автореф. ... к.т.н.: 03.02.08. – Саратов: Уч. изд. л., 2015. – 20 с.

[100] Коновалов А.С. Использование активированных цеолитов для обезвреживания экотоксикантов: Автореф. ... к.биол.н.: 03.02.08. – Иркутск: Изд-во Иркутского гос. ун-та, – 2016. – 25 с. – По матер. сайта: [izdat@lawinstitut.ru](mailto:izdat@lawinstitut.ru).

[101] Глазкова Е.А., Стрельникова Е.Б., Иванов В.Г. Применение природных цеолитов месторождения Хонгуруу (Япония) для очистки нефтесодержащих сточных вод // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – № 11. – С. 849-854.

[102] Коновалов А.С., Бархатова А.С., Тетерина Г.А., Саловарова В.П., Бутырин М.В., Дагуров А.В. Модифицированные цеолиты в очистке и детоксикации модельного нефтяного загрязнения // Биотехнология в интересах экологии и экономики сибиря и дальнего востока: матер. III Всерос. научно-практ. конф. (с международным участием). – Улан-Удэ: Из-во ВСГУТУ, 2014. – С. 122-124.

[103] Головцов М.В. Переработка нефтешламов с последующей доочисткой до экологически безопасного уровня: Дисс. ... к. т. н.: 03.00.16. – Уфимский гос. нефтяной технический университет. – Уфа, 2008. – 119 с. – Инв. № 003452331.

[104] Филатов Д.А., Сваровская Л.И., Алтунина Л.К. Отмыв нефтешлама композициями ПАВ, с последующей биодеструкцией нефти в отработанном растворе // Вода: химия и экология. – 2011. – № 2. – С. 41-46.

[105] Красногорская Н.Н., Трифонова Н.А. Утилизация и переработка нефтяных шламов в республике Башкортостан // Безопасность жизнедеятельности. – 2006. – № 5. – С. 33-37.

[106] Соколов Л.И. Переработка и утилизация нефтесодержащих отходов. – М.: Инфра-Инженерия, 2017. – 160 с.

[107] Викарчук А.А., Растегаева И.И., Чернохаева Е.Ю. Технология и оборудование для обработки нефти и переработки твердых нефтешламов и жидких нефтеотходов // Вектор науки ТГУ. – 2012. – № 3. – С. 70-75.

[108] Jiang H. Yi, Wang., Wei A. J., Zheng S. J., Liu F., Cheng J. A Study on the Mechanism of Harmless and Resourceful Treatment of Oil Sludge with Microwave // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 356-360. – P. 1831-1834.

[109] Kim Y.U., Wang M.C. Effect of ultrasound on oil removal from soils // Ultrasonics. – 2003. – Vol. 41, Iss 7. – P. 539-542.

[110] Xu N., Wang W., Han P., Lu X.. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 171, № 1-3. – P. 914-917.

[111] Бахонина Е. И. Подготовка к утилизации углеводородсодержащих отходов с применением микроволн // Башкирский хим. журн. – 2006. – Т. 13, № 3. – С. 70-72.

[112] Пат. 2406031 С1 Российская Федерация, МПК F23G 5/00. Реактор для переработки органических отходов и нефтешламов / В.В. Масленников, В.И. Баженов, Н.А. Зудилин; заявитель и патентообладатель Масленников В.В. – № 2009130472; заявл. 11.08.09; опубл. 10.12.2010. Бюл. № 34. – 8 с.

[113] Степаненко С.Н., Белоголов Е.А., Марченко Л.А., Логунова О.В. Перспективные методы очистки нефтешламов и нефтесодержащих сточных вод // Современные проблемы науки и образования. – 2005. – № 2; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=1517> (дата обращения: 25.11.2019).

[114] Ягафаров И.Р., Леонтьева С.В., Барахнина В.Б., Матросова Т.В. Исследование детергентов для вымывания легких фракций из нефтешлама // Матер. междунар. научно-практ. конф. «Нефтепереработка и нефтехимия – 2006». – Уфа, 2006. – С. 245-246.

[115] Zhanga J., Lia J. Thringa R. W., Hub X., Songa X. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw // J. of Hazardous Materials. – 2012. – Vol. 203-204. – P. 195-203.

[116] Ахмедов К.С., Арипов Э.А., Колдаев А.А. и др. Природные сорбенты цеолитовой структуры. – Ташкент: Фан, 1974. – 105 с.

### Резюме

*У. Ж. Жүсипбеков, Р. М. Чернякова, Р. А. Қайынбаева,  
Г. Ш. Сұлтанбаева, А.А. Ағатаева*

### МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУ ЖӘНЕ КӘДЕГЕ ЖАРАТУ ӘДІСТЕРІ

Мұнай шламын залалсыздандыру және кәдеге жарату тәсілдеріне жүргізілген талдау мұнай шламын залалсыздандырудың көптеген әдістері бар екенін көрсетті. Бұл әдіс сорбент ретінде табиғи цеолиттерді пайдалана отырып мұнай шламын тазарту үшін сорбциялық әдістің маңызы зор екенін көрсетті.

**Түйін сөздер:** залалсыздандыру, мұнайшламы, мұнайкөмірсутектері, мұнай қалдықтары, мұнай өнімдері, мұнай сорбенттері.

### Summary

*W. Zh. Jussipbekov, R. M. Chernyakova, R. A. Kayinbayeva,  
G. Sh. Sultanbayeva, A. A. Agatayeva*

### METHODS OF NEUTRALIZATION AND DISPOSAL OF OIL SLUDGES

An analysis of existing methods of neutralization and disposal of oil sludge showed that there are many methods for the disposal of oil sludge. The prospects of using the sorption method for purification oil sludge using natural zeolites as sorbents is shown.

**Keywords:** utilization, oil sludge, oil hydrocarbons, oil wastes, oil products, oil sorbents.

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

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

## ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПАВ НА ОСНОВЕ МАСЛА СПИРУЛИНЫ

**Аннотация.** Реакцией переэтерификации получены биоразлагаемые ПАВ на основе масла спирулины. Определены оптимальные параметры реакции метанолиза масла спирулины, выход продукта в этом случае составляет ~ 82%. Концентрацию катализатора меняли в пределах 6; 10 мас.% от массы масла спирулины, соотношение исходных компонентов варьировали в пределах масла спирулины:CH<sub>3</sub>OH = 1:0,3;1,5 (50 г.: 16,64-83,2 г. соответственно), время реакции меняли от 8 до 20 ч, температура реакции переэтерификации масла спирулины составляла 73°C. Полученный продукт идентифицировали методом ИК-спектроскопии.

**Ключевые слова:** масло спирулины, метанол, биоразлагаемые ПАВ, реакция переэтерификации.

Спирулины это водоросли, которые обладают высокой продуктивностью и превосходят по этим свойствам травы и растения. Биомасса спирулины содержит большое количество различных биологически активных веществ [1]. Вследствие этих причин водоросли используются в качестве объектов технологии. Биоресурсы водного происхождения широко применяются как сырье для изготовления технической, пищевой и кормовой продукции.

Водные биоресурсы являются источниками различных биологических веществ, которые можно использовать для производства стимуляторов продуктивности растений и животных, создания фармацевтической и косметической продукции [2], а также для производства биоразлагаемых поверхностно-активных веществ, что на сегодняшний день является важной задачей для сохранения экосистемы. В настоящее время водоросли являются одним из важнейших объектов технологии [3]. Эта группа растений занимает перспективное место в работе по производству фармакологически активных препаратов, продуктов для косметических аппликаций, которые обладают свойствами антиоксидантов, экологически безвредных поверхностно-активных веществ.

Целью настоящей работы является получение нового поколения биоразлагаемых ПАВ на основе водоросли спирулины, а именно их синтетическая модификация. Для этих целей перспективно использовать масло спирулины, которое выделяют из биомассы спирулины (в частности, в предлагаемом материале) экстракцией смесью растворителей CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH = 1:1.

Промышленные способы получения ПАВ из масла спирулины предполагают простоту, доступность, экологические характеристики (материальные и энергетические затраты, образование побочных продуктов), поэтому наиболее технологичным с точки зрения проведения, выделения и очистки целевых веществ, является реакция переэтерификации жирных кислот, входящих в состав масла спирулины, метанолизом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КОН фирмы «Aldrich Bayer Material» (США) марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

Хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ), метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) очищали согласно методикам [4].

Получение метиловых эфиров жирных кислот масла спирулины (м.с.) осуществляли в соответствии с методиками [5, 6].

Выход продуктов синтеза масла спирулины определяли гравиметрически по сухому остатку, полученному в муфельной печи при  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  [7].

ИК-Фурье – спектры исходных и конечных продуктов синтеза масла спирулины снимали на приборе «Nicolet 5700» производства Thermo Electron Corporation.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В группе неионогенных поверхностно-активных веществ (способность адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и понижать вследствие этого поверхностное натяжение) наибольшее значение имеют продукты оксиэтилирования длинноцепочечных жирных кислот (полиоксиэтилированные эфиры), спиртов, аминов, простые и сложные эфиры многоатомных спиртов и длинноцепочечных жирных кислот [8].

С целью получения биоразлагаемых ПАВ на основе масла спирулины была исследована реакция получения метиловых эфиров жирных кислот реакцией переэтерификации масла спирулины.

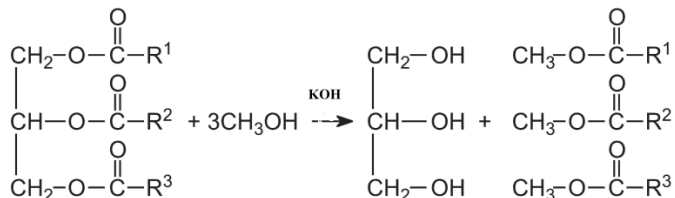
Переэтерификация жирных кислот представляет собой равновесную реакцию [9], инициируемую, как правило, самим смешением исходных реагентов.

Однако реакция протекает медленно, поэтому для ее осуществления требуется катализатор.

В реакции получения сложных эфиров карбоновых кислот прямой этерификации свободных кислот (алкоголиз карбоновых кислот) используют сильные кислоты. Поскольку карбонильная группа в карбоновых кислотах малоактивна и скорость этерификации существенно возрастает вместе с ростом положительного заряда на карбонильном углероде, т.е. с ростом кислотности [5].



Но также известно, что при длительном нагревании жира/жирных кислот в метаноле образуются эфиры, из которых по реакции замещения получают метиловые эфиры жирных кислот [9]. Реакция идет по следующей схеме:



Подобный алкоголиз эфиров карбоновых кислот (переэтерификация) может в отличие от обычной этерификации катализироваться основаниями [5].

Синтез метиловых эфиров м.с. осуществляли в такой последовательности: в круглодонную колбу емкостью 500 мл. помещали 50 г м.с. и 21 мл (16,64 г)  $\text{CH}_3\text{OH}$ . К реакционной массе добавляли 3 г  $\text{KOH}$  (6 мас.%). Реакционную смесь нагревали до  $73^\circ\text{C}$  и перемешивали непрерывно в течение 8 ч.

Для определения оптимальных условий проведения реакции алкоголиза м.с. варьировали параметрами синтеза (таблица). Концентрацию катализатора использовали в пределах 6; 10 мас.%, соотношение меняли м.с.:  $\text{CH}_3\text{OH} = 1:0,3; 1,5$  (50 г: 16,64; 83,2 г соответственно), время реакции – 8–20 ч. Температуру реакции поддерживали  $73^\circ\text{C}$ , в течение всего времени проведения синтеза.

В первоначальном примере небольшое количество метанола обусловлено более сложным составом м.с., которое содержит кроме жирных кислот еще и амиды, эфиры, белки, полисахариды и т.п.

Алкоголиз представляет собой типичную сольвалитескую реакцию [10]. Сольволиз – реакция обменного разложения между растворенным веществом и растворителем [10]. Поэтому во втором примере для полноты реакции переэтерификации м.с. метанолом исходное соотношение метанола к м.с. увеличили в 5 раз, а именно м.с.:  $\text{CH}_3\text{OH} = 1:1,5$  мас.% (50 г : 83,2 соответственно).

Параметры реакции переэтерификации масла спирулины (м.с.)

Исходное соотношение м.с.: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:0,3$ (50 г: 16,64 г соответственно)					
Количество $\text{KOH}$	Время реакции, ч				
6 мас.% (3 г)	8	10	15	20	
Выход продукта	43	43	40	39	
Исходное соотношение м.с.: $\text{CH}_3\text{OH} = 1:1,5$ (50г: 83,2г соответственно)					
Количество $\text{KOH}$	Время реакции, ч				
10 мас.% (5 г)	8	8/ $\text{KOH}$ (6мас.%)	10	15	20
Выход продукта	82	82	75	69	60

Исследование реакции метанолиза м.с. показало, что оптимальная концентрации катализатора составляет 6 мас.% от м.с. (100%). Увеличение концентрации КОН не приводит к повышению выхода конечного продукта реакции, который в лучшем случае составляет ~ 82%. Наиболее приемлемой концентрацией метанола является м.с.:  $\text{CH}_3\text{OH} = 1:1,5$ , т.е. его 5 кратное увеличение в реакции переэтерификации. При минимальном количестве спирта (1м.с.:  $0,3\text{CH}_3\text{OH}$ ) в реакционном растворе выход продукта составляет ~43%.

Установлено также, что оптимальное время реакции 8 ч, увеличение времени процесса переэтерификации до 10–20 ч не приводит к увеличению выхода продукта. При перегревании реакционного раствора в более длительном режиме способствует уменьшению выхода конечного продукта до 60%.

Полученный продукт реакции переэтерификации м.с. проанализирован методом ИК-спектроскопии.

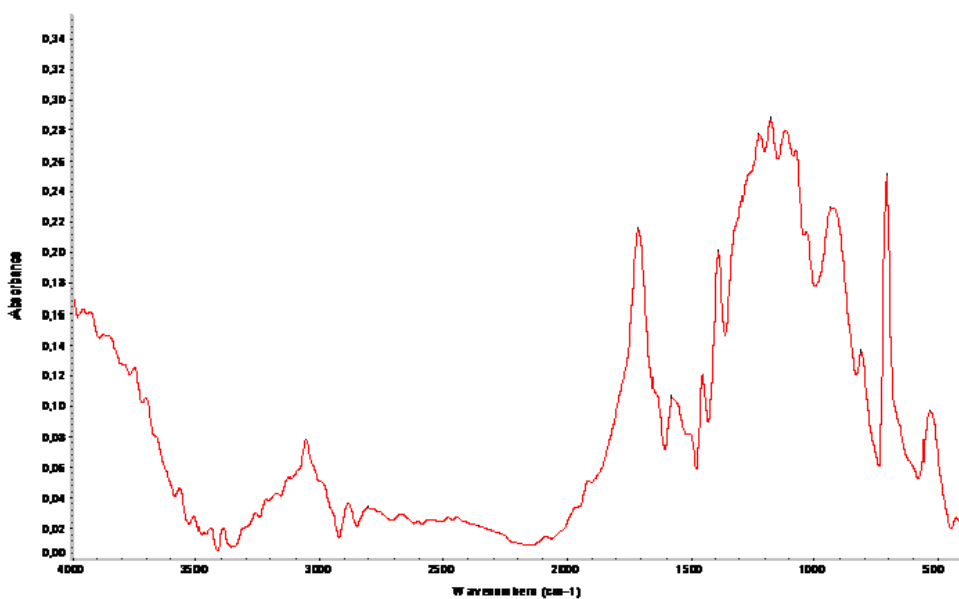


Рисунок 1 – ИК-спектры масло спирулины (в растворе  $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$ ) на стеклах (KBr)

ИК-спектроскопические исследования продукта реакции метанолиза м.с. показали (рисунок 2), что в высокочастотной области наряду с полосами валентных колебаний, относящихся к ОН-группам остатков многоатомных спиртов ( $3330,8$  и  $2925,6 \text{ см}^{-1}$ ) промежуточной реакции, появляется полоса поглощения при  $2854,9 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая метильным группам в м.с. В пользу сдвига процесса в сторону получения метиловых эфиров жирных кислот м.с. свидетельствует исчезновение на

спектрах продукта реакции полосы поглощения валентных колебаний соответствующие кислотным группам (рисунок 1  $\nu$  1708,2  $\text{cm}^{-1}$ ) и появление полосы поглощения при  $\nu$  1736,6  $\text{cm}^{-1}$ , которая отвечает наличию алкильных заместителей в сложных эфирах м.с.

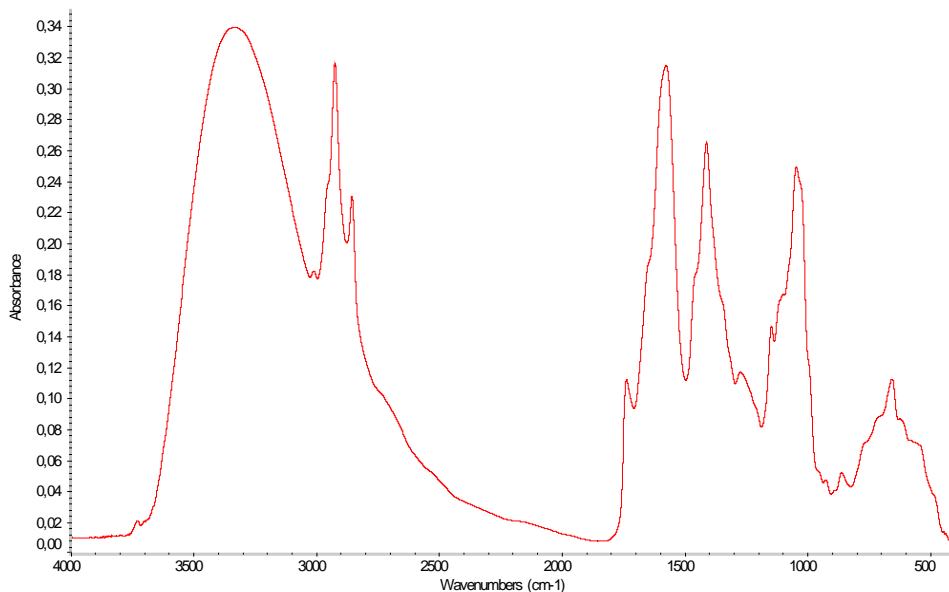


Рисунок 2 – ИК-спектры метиловых эфиров м.с. в растворе ( $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$ ) на стеклах (KBr)

Таким образом, нам удалось получить метиловые эфиры на основе масла спирулины реакцией переэтерификации метанолом, которые могут быть использованы в качестве биоразлагаемых ПАВ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Минюк Г.С., Дробецкая И.В., Чубчикова И.Н. Одноклеточные водоросли как возобновляемый биологический ресурс // Морской экологический журнал. – 2008. – Т. 7, № 2. – С. 5-23.
- [2] Минюк Г.С., Тренкеншу Р. П. Спирулина Крымская – источник йода // Прикладная альгология. – 1999. – № 1-3. – С. 25-28.
- [3] Чернова Н.И., Коробкова Т.П., Киселева С. В. Микроводоросль спирулина как объект биотехнологии // Биология. – МГУ, 2006. – № 13. – С. 1-7.
- [4] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
- [5] Органикум. Практикум по органической химии. – М.: Мир, 1979. – Т. 2. – С. 74-78.
- [6] Шихалиев Х.С., Крысин М.Ю., Потапов А.Ю., Зорин А.В., Столпаковская Н.В. Гетерогенная система гидроксид калия/активированный уголь как катализатор в реакции переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла метанолом // Конденсированные среды и межфазные границы. – РФ. ВГУ. 2013. – Т. 15, № 4. – С. 470-472.
- [7] Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – Т. 3. – С. 1073.

[8] Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Лебедев О.А. Поверхностные явления. – СПб.: Изд. «Лэти», 2004. – 26 с.

[9] Патент РФ №2263660. Способ перэтерификации жира/или жира биологического происхождения путем алкоголиза / П. Зигфрид; опубл. 11.07.2012.

[10] Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – Т. 1. – С. 129; – 1965. – Т. 4. – С. 958.

#### REFERENCES

[1] Minyuk G.S., Drobetskaya I.V., Chubchikova I.N. Unicellular algae as a renewable biological resource // Marine ecological journal. 2008. Vol. 7, N 2. P. 5-23.

[2] Minyuk G.S., Trenkenshu R.P. Spirulina Krymskaya-source of iodine // Applied Algology. 1999. N 1-3. P. 25-28.

[3] Chernova N.I., Korobkova T.P., Kiseleva S.V. Spirulina Microalgae as an object of biotechnology // Biology. Moscow State University, 2006. N 13. P. 1-7.

[4] Gordon A., Ford R. Satellite chemist. M.: World, 1976. 541 p.

[5] Organicum. Workshop on organic chemistry. M.: Mir, 1979. P. 74-78.

[6] Shikhaliev H.S., Krysin M.Yu., Potapov A.Yu., Zorin A.V., Stolpakovskaya N.V. Heterogeneous system of potassium hydroxide/activated carbon as a catalyst in the reaction of transesterification of sunflower oil triglycerides with methanol // Condensed matter and interfacial boundaries. RF. BROMINE. 2013. Vol. 15, N 4. P. 470-472.

[7] The concise chemical encyclopedia. M.: Soviet encyclopedia, 1964. Vol. 3. P. 1073.

[8] Almyasheva O.V., Gusarov V.V., Lebedev O.A. Surface phenomena. SPb.: Ed. "LETI", 2004. 26 p.

[9] Russian patent No. 2263660. Method of transesterification of fat / or fat of biological origin by alcoholism / P. Siegfried; publ. 11.07.2012.

[10] The concise chemical encyclopedia. M.: Soviet encyclopedia, 1964. Vol. 1. P. 129; 1965. Vol. 4. P. 958.

#### Резюме

*М. Б. Өмірзақова, Б. К. Доненов, Р. Б. Сариева,  
Ю. Н. Қайнарбаева, А. М. Қартай*

#### СПИРУЛИНА МАЙЫ НЕГІЗІНДЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ ЫДЫРАЙТЫН БЕТТІК АКТИВТІ ЗАТТАРДЫ ӨНДІРУ

Спирулина майына негізделген биологиялық ыдырайтын беттік активті заттар трансэтерификация арқылы алынды. Спирулина майының метанолиз реакциясының оңтайлы параметрлері анықталды, бұл жағдайда өнім шығымы ~ 82% құрайды. Катализатордың концентрациясы спирулина майына қатысты 6; 10 мас.% құрады, бастапқы компоненттердің қатынасы спирулина майында өзгерді:  $\text{CH}_3\text{OH} = 1: 0,3; 1,5$  (сәйкесінше 50 г: 16.64-83,2 г), реакция уақыты 8-ден 20 сағатқа дейін өзгертілді. Реакция температурасы синтездің барлық кезеңінде 73 °С деңгейінде болды. Алынған өнім ИК-спектроскопиясымен анықталды.

**Түйін сөздер:** спирулина майы, метанол, биологиялық ыдырайтын беттік белсенді заттар, трансэтерификация реакциясы.

---

---

### Summary

*M. B. Umerzakov, B. K. Donenov, R. B. Sarieva,  
J. N. Kaynarbaeva, A. M. Kartai*

#### PRODUCTION OF BIODEGRADABLE SURFACTANTS BASED ON SPIRULINA OIL

Biodegradable surfactants based on spirulina oil were obtained by transesterification. The optimal parameters of the methanolysis reaction of spirulina oil were determined, the product yield in this case is ~ 82%. The concentration of the catalyst was varied within 6; 10 wt.% With respect to spirulina oil, the ratio of the starting components varied within spirulina oil: CH<sub>3</sub>OH = 1: 0.3; 1.5 (50 g: 16.64-83.2 g, respectively ), the reaction time was varied from 8 to 20 hours. The reaction temperature was maintained at 73 °C during the whole time of the synthesis. The resulting product was identified by IR spectroscopy.

**Key words:** spirulina oil, methanol, biodegradable surfactants, transesterification reaction.

А. Е. МАЛМАКОВА<sup>1</sup>, Л. К. БАКТЫБАЕВА<sup>2</sup>,  
К. Д. ПРАЛИЕВ<sup>1</sup>, В. К. Ю<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан,  
<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

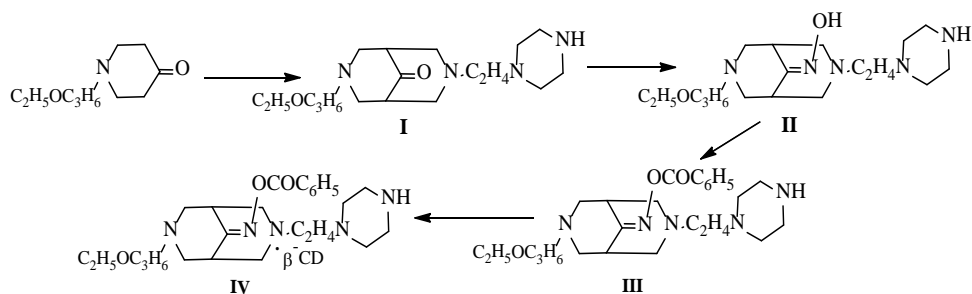
## ЛЕЙКОПОЭЗ- И ИММУНО-СТИМУЛИРУЮЩЕЕ СВОЙСТВО КОМПЛЕКСА О-БЕНЗОИЛОКСИМА 3-(3-ЭТОКСИПРОПИЛ)-7- [2-(ПИПЕРАЗИН-1-ИЛ)ЭТИЛ]-3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН- 9-ОНА С $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

**Аннотация.** Комплекс О-бензоилоксима 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с  $\beta$ -циклодекстрином под лабораторным шифром БИВ-104 изучен на лейкопоз- и иммуно- стимулирующее действие. Обнаружено, что БИВ-104 обладает уникальной лейкопозэстимулирующей активностью. Большинство исследованных показателей крови экспериментальных крыс, которым вводился БИВ-104, превышали таковые контрольной группы: общелейкоцитарный почти в 4 раза ( $p \leq 0,01$ ), абсолютные гранулоцитарные в 5,59 раза. Абсолютные значения лимфоцитов в 3,37 раза выросли по сравнению с этим показателем крови контрольной группы. Абсолютные моноцитарные значения также были выше в группе введения БИВ-104, составляя  $(0,48 \pm 0,01) \cdot 10^9/\text{л}$  крови против  $(0,26 \pm 0,17) \cdot 10^9/\text{л}$  крови. Эритроцитарный показатель превышал на 1,5 раза, уровень гемоглобина был выше в 1,57 раза, общий тромбоцитарный показатель в 2,01 раза таковых контрольной группы. БИВ-104 одинаково эффективно стимулировал пролиферативную активность миелоидного и лимфоидного роста.

**Ключевые слова:** О-бензоилоксим 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она, комплекс с  $\beta$ -циклодекстрином, лейкопоз- и иммуно- стимулирующее свойство.

Бициклические кетоны в отличие от шестичленных карбоциклических и гетероциклических кетонов в реакциях по карбонильной группе обнаруживают относительно низкую реакционную способность [1], что обусловлено дальним невалентным взаимодействием между кетогруппой и гетероатомом [2, 3].

Введение функциональных групп, таких как оксимная и О-бензоилоксимная, в молекулу бициклических кетонов по сравнению самим кетоном оказывает существенное влияние на биологическую активность. Поиск новых эффективных препаратов широкого спектра действия в данном ряду азотистых гетероциклов относят к перспективным. Для получения потенциально биологически активного соединения определенного фармакологического действия нами было проведено оксимилирование 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (I) с последующим ацилированием [4, 5]:



Одновременной циклизацией по Манниху взаимодействием 1-(2-этоксипропил)-4-пиперидона с параформальдегидом и первичным 1-(2-пиперазин-ноэтил)амином в уксусно-метанольной среде синтезирован синтон - 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он (**I**) с выходом 38 % [6].

В ИК-спектре бициклического кетона (**I**) помимо полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы при  $1736 \text{ см}^{-1}$ , также присутствует полоса поглощения простой эфирной связи в области  $1119 \text{ см}^{-1}$ . В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения наблюдается слабopольный сигнал атома углерода при 214,8 м.д. карбонильной группы ( $\text{C}=\text{O}$ ). Свидетельством образования бициклического продукта являются дублетные сигналы  $\text{C}_{1,5}$  интенсивностью в два атома углерода в области 46,8 м.д. Наличие триплетных сигналов углеродов при 53,5, 54,0, 54,3 и 53,5 м.д. в **I**, характерных для атомов углерода пиперазинового цикла заместителя в 7-положении 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонановой системы, являются дополнительным подтверждением образования бициклического кетона.

Взаимодействием бициклического кетона с мощным оксимилирующим реагентом – гидрохлоридом гидросиламина, в присутствии пиридина, синтезирован его оксим (**II**) с выходом 77% [4, 5]. Стоит отметить, что для реакции потребовалось 20 ч нагревание (ход реакции контролировали с помощью ТСХ на оксиде алюминия III степени активности, элюент – смесь бензола и изопропанола в соотношении 20:1).

В ИК-спектре бициклического оксима (**II**) идентифицированы полосы поглощения валентных колебаний  $\text{C}=\text{N}$ -связи ( $1635 \text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильной группы ( $3248 \text{ см}^{-1}$ ).

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  оксима (**II**) отсутствует сигнал атома углерода карбонильной группы, а в слабopольной части спектра (164,3 м.д.) появляется синглетный сигнал, характерный для углерода  $\text{C}=\text{N}$ -группы. Углероды  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_5$  на сочленении циклов резонируют в виде отдельных сигналов в области 33,5 и 37,3 м.д., что связано, по-видимому, с нарушением симметрии молекулы биспидинона при введении оксимной группы в 9-ое положение. Аналогичное влияние испытывают и циклические атомы углерода  $\text{C}_{2,4,6,8}$ , которые также становятся неэквивалентными и проявляются в виде отдельных триплетных сигналов.

Взаимодействием оксима 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (II) с хлористым бензоилом в абсолютном бензоле получен соответствующий О-бензоилоксим (III). В ИК спектре эфира исчезает полоса поглощения гидроксильной группы и появляются интенсивные полосы поглощения, характерные для С=О-связи сложноэфирной группы ( $1742\text{ см}^{-1}$ ) и арильного радикала.

К завершающему этапу любого синтетического исследования по поиску новых эффективных биологически активных веществ, включая лекарственные средства, относятся выявление среди синтезированных соединений образцов, обладающих ценными фармакологическими свойствами, и установление взаимосвязей между их строением и биологическим действием.

О-Бензоилоксим 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (III) оказался маслообразным продуктом, поэтому синтезирован его комплекс с  $\beta$ -циклодекстрином (IV) взаимодействием III с эквимольным количеством  $\beta$ -циклодекстрина. Под лабораторным шифром МАВ-171 изучен на местноанестезирующую активность и острую токсичность в сравнении с показателями лидокаина, новокаина и тримекаина [5, 6]. Установлено, что МАВ-171 в сериях опытов на моделях инфльтрационной и проводниковой анестезии заметно превышает активность эталонных препаратов по ряду показателей (индекс анестезии, продолжительность полной и общей анестезии). Кроме того, он оказался менее токсичным в сравнении с эталонными препаратами.

В работе представлены результаты изучения комплекса О-бензоилоксима 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с  $\beta$ -циклодекстрином (IV) под лабораторным шифром БИВ-104 на лейкопоз- и иммуностимулирующее действие в сравнении с показателями лекарственного препарата – левамизола [7].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали здоровых половозрелых животных лабораторных крыс обоего пола, 15-18 недельного возраста, массой тела 210–280 г. Разброс в группах по исходной массе тела не превышал  $\pm 10\%$ . До и в период эксперимента контрольные и опытные животные содержались в одинаковых стандартных условиях, на стандартном рационе, по 6 особей в клетке. Все виды экспериментов проводились с соблюдением хронобиологических принципов работы.

Забор крови проводили из орбитальной вены крыс, наркотизированных слабым эфирным наркозом в 09.00 ч утра. Анализ крови проводили на гематологическом анализаторе для лабораторных животных «Abacus junior vet» (пр-во Diatron, Дания).

Животные разделены на 5 групп. *Первая группа* являлась интактной. Животные не получали миелосупрессор и исследуемые соединения. Все остальные группы получали миелосупрессор. Миелосупрессию вызывали



введением доксорубина гидрохлорида в дозе 10 мг/кг веса животного в объеме 0,2 мл трехкратно с интервалом три дня. Спустя 14 дней после последнего введения определяли количество клеток в периферической крови. *Вторую группу* животным исследуемые соединения вводили в дозе 1/10 LD<sub>50</sub> внутривнутрибрюшинно в объеме 0,2 мл ежедневно в течение 3 дней. Спустя 8 дней после последнего введения определяли количество клеток в периферической крови. *Третьей группе* животных вводили плацебо, т.е. 0,9% физиологический раствор в объеме 0,2 мл ежедневно в течение 3 дней. *Четвертая группа* являлась контрольной. Животным этой группы вводили препарат сравнения левамизол в дозе 1 мг/кг внутривнутрибрюшинно в объеме 0,2 мл ежедневно в течение 3 дней. *Пятой группе* не вводили после интоксикации никаких соединений, по ней контролировали физиологическую скорость восстановления клеток крови [8].

Контроль картины крови проводили визуально, по мазкам, окрашенных по Романовскому-Гимза, на микроскопе SA3300C для микроскопии и цифровой микрофотографии под иммерсией (увеличение 7x100). Статистическую обработку данных проводили с помощью критерия t Стьюдента.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Контрольные значения, полученные от интактных животных, поступивших на эксперимент, были в пределах физиологической нормы – лейкоцитарный показатель  $(9,1 \pm 2,5) \cdot 10^9/L$  крови с лимфоцитарным –  $(5,46 \pm 1,1) \cdot 10^9/L$  крови, что составляло  $(60,9 \pm 0,9)\%$ . Гранулоцитарные лейкоциты имели значение  $(3,64 \pm 0,9) \cdot 10^9/L$  крови с процентным соотношением в лейкограмме  $(40,0 \pm 0,4)\%$ . Минимальным был моноцитарный показатель  $(0,5,0 \pm 0,0) \cdot 10^9/L$  крови, что по лейкограмме составило  $(6,0 \pm 0,7)\%$ . Показатели эритроцитов и тромбоцитов также были в норме (эритроцитарный показатель составил  $(6,5 \pm 1,4) \cdot 10^{12}/L$  крови с содержанием гемоглобина  $(140,7 \pm 1,2)$  г/L крови и гематокрита  $(39,8 \pm 1,9)\%$ ; тромбоцитарный – был также в норме  $(350,6 \pm 3,6) \cdot 10^9/L$  крови и тромбоцит составил  $(12,6 \pm 0,3)\%$ ). В целом основные показатели крови, поступивших на эксперимент животных, были в норме.

Направленное миелодепрессивное действие введенного доксорубина гидрохлорида привело к миелодепрессивному синдрому с падением показателей крови на *14-ые сутки* после последнего введения. Общий лейкоцитарный показатель составил  $(4,15 \pm 1,2) \cdot 10^9/L$  крови, т.е. со снижением в 2,19 раза ( $p \leq 0,05$ ) и на *14-е сутки* после введения уровень лейкоцитов составил  $(2,69 \pm 0,54) \cdot 10^9/L$  крови, что составило 3,40-кратное падение по сравнению с контролем ( $p \leq 0,01$ ). По лейкограмме крови можно отметить значительные отрицательные изменения в клеточных пулах лимфоцитов, гранулоцитов, моноцитов. Показатели иммунокомпетентных клеток-лимфоцитов с контрольного значения  $(5,46 \pm 1,1) \cdot 10^9/L$  крови снизились на *1-ые сутки* до  $(2,46 \pm 0,75) \cdot 10^9/L$  крови и на *14-е сутки* достигли уже

1,99±0,18·10<sup>9</sup>/L крови, т.е. в 2,74 раза (p≤0,05). Еще более значимые изменения произошли в клеточных популяциях гранулоцитов. Уровень гранулоцитарных лейкоцитов со значения (3,64±0,9) ·10<sup>9</sup>/L крови снизился к 1-му дню до 1,33±0,18·10<sup>9</sup>/L крови, т.е. в 5,28 раз (p≤0,01). В процентном соотношении столь резкого снижения не было зафиксировано. Уменьшение гранулоцитов на 3-и сутки после введения доксорубина гидрохлорида составило 23,75±8,55%, т.е. в 1,68 раза. Значительное снижение абсолютного показателя гранулоцитов в 5,28 раза по сравнению с умеренным уменьшением относительного показателя гранулоцитарных лейкоцитов в 1,68 раза можно объяснить и значительным падением общего лейкоцитарного показателя, что отразилось на абсолютных показателях клеток в крови (таблица).

Показатели гемограммы крови крыс до и после введения исследуемых соединений

Показатели гемограммы крови	Контрольная группа с введением левамизола		Группа интоксикации		Интактные животные		Группа животных, получавших плацебо		БИВ-104
	X ср.	d ср.	X ср.	d ср.	X ср.	d ср.	X ср.	d ср.	
WBC, ·10 <sup>9</sup> /L	4,15	1,2	2,37	0,16	9,1	2,51	2,79	0,93	16,42
LYM, ·10 <sup>9</sup> /L	2,6	0,83	1,6	0,2	5,46	1,1	1,55	0,9	8,77
MID, ·10 <sup>9</sup> /L	0,25	0,17	0,12	0,1	0,5	0	0,12	0,1	0,48
GRA, ·10 <sup>9</sup> /L	1,29	0,14	0,65	0,3	3,64	0,9	1,13	0,13	7,17
LY, %	62,02	3,93	47,2	1,8	68	0,7	50,65	14,65	53,32
MI, %	5,28	2,4	4,9	1,3	6,28	0,4	6	5,3	3,12
GR, %	32,68	4,6	26,18	4,5	40	1,4	43,35	9,3	43,57
RBC, ·10 <sup>12</sup> /L	4,69	1,36	4,93	0,5	6,5	1,2	4,67	0,1	6,91
HGB, г/л	86	12	90,75	12	140,7	1,9	96	1	134,82
HCT, %	24,69	2,7	21,21	7,79	39,8	1,5	28,1	0,84	33,35
MCV, фл	52,5	1,5	52,75	1,25	55	1,3	50	11,3	47,17
MCH, пг	18,45	0,55	17,45	1,15	19	3,6	17	0,3	23,32
MCHC, г/дл	349,25	4	347,25	3	350,6	2,8	342,5	6,5	374
RDWC	12,7	0,4	13,68	0,5	14	0,8	13,55	0,22	16,22
PLT, ·10 <sup>9</sup> /L	318,25	99	70,5	23,33	660	122,2	447	51	639,21
PCT, %	0,21	0,06	0,05	0,03	0,44	0,021	0,32	0,04	0,41
MPV, фл	6,63	0,3	5,28	2	7,9	0,8	7,1	0	6,85
PDWC	30,95	0,25	23,1	8,6	46	0,8	32,35	1,3	17,08

Некоторое увеличение моноцитов наблюдалось на *1-ые сутки* после введения доксорубина гидрохлорида, что можно объяснить массовой гибелью клеток и увеличением функциональной нагрузки на моноциты. Показатель моноцитов  $6,0 \pm 0,7\%$  к *1-му дню* после введения доксорубина гидрохлорида стал  $7,05 \pm 4,6\%$ , но уже на *3-и сутки* после введения он упал до  $0,6 \pm 0,0\%$ , т.е. в 10 раз от контрольного значения ( $p \leq 0,01$ ).

В красных кровяных клетках столь значимых изменений, как в лейкоцитарных клеточных популяциях не наблюдалось. Некоторые колебания эритроцитарных клеток от  $(6,5 \pm 1,4) \cdot 10^{12}/L$  крови со снижением на *1-ые сутки* до  $(4,71 \pm 1,37) \cdot 10^{12}/L$  в 1,38 раза и незначительным повышением до  $(5,80 \pm 0,27) \cdot 10^{12}/L$  на *3-и сутки* после введения доксорубина гидрохлорида. Также тенденция в колебаниях показателей на *1-ые* и *3-и сутки* после введения доксорубина гидрохлорида наблюдалась в значениях гемоглобина, гематокрита, среднего объема эритроцитов, среднего содержания гемоглобина в эритроцитарных клетках, широте распределения эритроцитов. Снижение показателей наблюдалось на *1-ые сутки* в 1,2-1,6 раза. Значимые изменения были зарегистрированы в показателях тромбоцитов, что естественно отразилось на значениях тромбокрита, среднего объема тромбоцитов и широты распределения тромбоцитов. Уже на *1-ые сутки* после введения доксорубина гидрохлорида уровень тромбоцитов упал до  $(345,0 \pm 126,0) \cdot 10^9/L$  крови при значении интактных животных  $(660,0 \pm 122,0) \cdot 10^9/L$  крови, т.е. в 1,91 раза ( $p \leq 0,05$ ). К 14-ым суткам после введения уровень тромбоцитов снизился до  $(74,5 \pm 39,5) \cdot 10^9/L$  крови от базового значения  $(660,0 \pm 122,0) \cdot 10^9/L$  крови, т.е. в 8,85 раза ( $p \leq 0,01$ ). Данный показатель считается критическим и характеризуется спонтанными внутрисосудистыми кровотечениями и другими гемофилитическими нарушениями.

Таким образом, доксорубина гидрохлорид вызвал миелосупрессию и наиболее чувствительными являлись лейкоцитарные клетки и тромбоциты. Среди лейкоцитарных клеток в первую очередь погибали лимфоциты, гранулоциты и далее моноциты. Далее на фоне миелодепрессивного синдрома животным вводили препарат БИВ-104.

Уникальную лейкопозстимулирующую активность проявило соединение БИВ-104. Общелейкоцитарный показатель вырос до  $(16,42 \pm 1,2) \cdot 10^9/L$  крови против показателя контрольной группы  $(4,15 \pm 1,2) \cdot 10^9/L$  крови, в 3,96 раза ( $p \leq 0,01$ ). Абсолютные гранулоцитарные и лимфоцитарные показатели в группе введения соединения БИВ-104 возросли до значений  $(9,77 \pm 0,1) \cdot 10^9 /L$  крови и  $(7,17 \pm 1,2) \cdot 10^9/L$  крови соответственно. Данные значения превышали показатели контрольной группы: абсолютные значения гранулоцитов в 5,59 раза, составляя  $(7,17 \pm 1,2) \cdot 10^9 /L$  крови против  $(1,29 \pm 0,14) \cdot 10^9 /L$  крови; абсолютные значения лимфоцитов в 3,37 раза, составляя  $(8,77 \pm 0,1) \cdot 10^9/L$  крови против  $(2,66 \pm 0,83) \cdot 10^9 /L$  крови. Абсолютные моноцитарные значения также были выше в группе введения соединения БИВ-104, составляя  $(0,48 \pm 0,01) \cdot 10^9/L$  крови против  $(0,26 \pm 0,17) \cdot 10^9 /L$

крови. Относительные моноцитарные значения в группах введения соединения БИВ-104 и контрольной группы отличались незначительно. Относительный лимфоцитарный показатель составлял  $(53,32 \pm 6,5)$  % против  $(62,65 \pm 3,93)$  %, а относительный гранулоцитарный показатель составил  $(43,57 \pm 2,6)$  % против  $(31,08 \pm 4,6)$  %, превышая контрольное значение в 1,4 раза. Показатели животных с введением соединения БИВ-104 были выше, чем в интактной группы, т.е. выше показателя здоровых животных, не подвергавшихся миелосупрессии. Общелейкоцитарный показатель  $(16,24 \pm 1,2) \cdot 10^9/\text{Л}$  крови был выше показателя интактных животных  $(9,1 \pm 2,51) \cdot 10^9/\text{Л}$  крови в 1,78 раза. Абсолютное лимфоцитарное значение было выше в 1,97 раза, составляя  $(8,77 \pm 0,1) \cdot 10^9/\text{Л}$  крови против  $(5,46 \pm 1,1) \cdot 10^9/\text{Л}$  крови. Абсолютный гранулоцитарный показатель был также выше в 1,97 раза, составляя  $(7,17 \pm 1,2) \cdot 10^9/\text{Л}$  крови против  $(3,64 \pm 0,9) \cdot 10^9/\text{Л}$  крови. Показатели красных клеток крови оказались сопоставимо равными.

В группе введения БИВ-104 показатели красной крови также были выше по сравнению с контролем. Эритроцитарный показатель составил  $(6,91 \pm 0,1) \cdot 10^{12} /\text{Л}$  крови против контрольного значения  $(4,69 \pm 1,36) \cdot 10^{12}/\text{Л}$  крови. Уровень гемоглобина был выше в 1,57 раза, составляя  $(134,82 \pm 5,8)$  г/Л против  $(86,0 \pm 12,0)$  г/Л крови; общий тромбоцитарный показатель – выше контрольного значения в 2,01 раза, составляя  $(639,21 \pm 62,3) \cdot 10^9/\text{Л}$  крови против  $(318,25 \pm 99,0) \cdot 10^9 /\text{Л}$  крови. Показатели тромбокриты также отличались в 2 раза:  $(0,41 \pm 0,01)$  против контрольного показателя  $(0,21 \pm 0,06)$ .

**Заключение.** Полученные результаты биологического тестирования свидетельствуют о высокой лейкопоэзстимулирующей активности БИВ-104 - комплекс О-бензоилоксима 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-она с  $\beta$ -циклодекстрином.

Кроме того, БИВ-104 одинаково эффективно стимулировал пролиферативную активность миелоидного и лимфоидного ростка. Если обратиться в литературным данным, за исключением полиоксидония активностью на уровне БИВ-104 не обладают никакие лейкопоэзстимулирующие препараты, применяющиеся в современной медицинской практике. Полиоксидоний применяется как препарат, стимулирующий пролиферацию миелоидного и лимфоидного ряда клеток у послеоперационных и ожоговых больных, а также у больных, перенесших длительную лучевую и химиотерапию, и т.д. [9-11].

*НИР выполнены при финансовой поддержке МОН РК, гранты АР05131025 и АР05131486 /ГФ5.*

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Омаров Т.Т., Байсалбаева С.А., Губашева А.Ш. Синтез и превращения кетонов 3-аза-, 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанового и 1,3-диазаадамантанового рядов // В сб.: Природные и синтетические биологически активные вещества. – Алма-Ата, 1980. – Т. 52. – С. 147-170.

- [2] Омаров Т.Т., Губашева А.Ш. Конформационные эффекты у производных 2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она // Вест. АН КазССР. – 1983. – № 8. – С. 68-72.
- [3] Омаров Т.Т., Запорожская Н.И. Синтез 2,4-дифенил-3-азабицикло [3.3.1]нон-2-ен-9-ола // Ж. орган. химии. – 1985. – Т. 21, № 2. – С. 461-462.
- [4] Инновационный патент № 31026. Комплекс О-бензоилоксима 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)-этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с  $\beta$ -циклодекстрином, обладающий местноанестезирующей активностью / Пичхадзе Г.М., Пралиев К.Д., Смагулова Г.С., Исакова Т.К., Малмакова А.Е., Кадырова Д.М., Раимкулова К.Б.; бюл. № 4, 2016.
- [5] Малмакова А.Е., Ю В К., Пралиев К.Д., Амиркулова М.К. Синтез и местноанестезирующая активность комплекса О-бензоилоксима 3-(3-эток-сипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с  $\beta$ -циклодекстрином // Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы естествознания и естественнонаучного образования», посвященной памяти ученого-педагога, кандидата химических наук, доцента Т.Д. Куанышбаева (1952–1998 гг.), 7-8 ноября 2019 г., г. Кызылорда. С. 99-103.
- [6] Praliyev K.D., Welch J.T., Iskakova T.K., Ibraeva S.S. Synthesis of novel 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2014. – Vol. 16, № 1. – P. 85-89.
- [7] Патент на полезную модель №2413. Применение комплекса О-бен-зоилоксима 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана с  $\beta$ -циклодекстрином, в качестве лейкопозстимулирующего и иммуностимулирующего средства / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Малмакова А.Е., Бактыбаева Л.К., Ю В.К.; бюл. № 19, 16.10.2017, 5 с.
- [8] Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 1986. – Т. 2. – С. 169-170.
- [9] Dyakonova V.A., Dambaeva S.V., Pinegin B.V., Khaitov R.M. Study of interaction between the polyoxidonium immunomodulator and the human immune system cells // International Immunopharmacology. – 2004. – Vol. 4, Issue 13. – P. 1615-1623.
- [10] Alexia C., Cren M., Louis-Plence P., Vo D.N., El Ahmadi Y., Dufourcq-Lopez E., Lu Z.Y., Hernandez J., Shamilov F., Chernysheva O., Vasilieva M., Vorotnikov I., Vishnevskay Y., Tupitsyn N., Rossi J.F., Villalba M. Polyoxidonium activates cytotoxic lymphocyte responses through dendritic cell maturation: clinical effects in breast cancer // Front. Immunol. – 2019 Nov. 28; 10:2693. doi: 10.3389/fimmu.2019.02693.
- [11] Chernikova M.I., Kashirina O.S., Vasiliev Y.M. Comparative immunogenicity studies of adjuvants from various sources and with different mechanisms of action for inactivated influenza vaccines // Zh. Mikrobiol. Epidemiol. Immunobiol. – 2015 Nov.-Dec.; (6): 63-71 (in Russ.).

## REFERENCES

- [1] Омаров Т.Т., Бажсалбаева С.А., Губашева А.Ш. Синтез и превращенія кетонів 3-аза-, 3,7-дiazабіцикло[3.3.1]нонанового і 1,3-diazadamantanovого рядов // В сб.: Природные і синтетические биологические активные вещества. Alma-Ata, 1980. Vol. 52. P. 147-170.
- [2] Омаров Т.Т., Губашева А.Ш. Конформационные эффекты у производных 2,4-дифенил-3-азабіцикло[3.3.1]нонан-9-она // Vest. AN KazSSR. 1983. № 8. P. 68-72.
- [3] Омаров Т.Т., Запорожская Н.И. Синтез 2,4-дифенил-3-азабіцикло [3.3.1]нон-2-ен-9-ола // Zh. organ. himii. 1985. Vol. 21, № 2. P. 461-462.
- [4] Innovacionnyj patent № 31026. Kompleks O-benzoiloksima 3-(3-jetoksipropil)-7-[2-(piperazin-1-il)-jetil]-3,7-diazabіцикло[3.3.1]нонан-9-она с  $\beta$ -ciklodekstrinom, obladajušhijj mestnoanestezirujušhej aktivnost'ju / Pichhadze G.M., Praliev K.D., Smagulova G.S., Iskakova T.K., Malmakova A.E., Kadyrova D.M., Raimkulova K.B.; bjul. № 4, 2016.
- [5] Malmakova A.E., Ju V K., Praliev K.D., Amirkulova M.K. Синтез і местноанестезірующіа активност' комплекса О-бензоилоксима 3-(3-жеток-сипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)jetil]-3,7-diazabіцикло[3.3.1]нонан-9-она с  $\beta$ -ciklodekstrinom // Mezhdunarodnoj nauchno-praktičeskoj konferencii «Aktual'nye problemy estestvoznaniya і estestvennonauchnogo obrazovanija», posvjashhennoj pamjati učenogo-pedagoga, kandidata himičeskikh nauk, docenta T.D. Kuanyshbaeva (1952–1998 gg.), 7-8 nojabrja 2019 g., g. Kyzylorda. P. 99-103.

[6] Praliyev K.D., Welch J.T., Iskakova T.K., Ibraeva S.S. Synthesis of novel 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2014. Vol. 16, № 1. P. 85-89.

[7] Patent na poleznuju model' №2413. Primenenie kompleksa O-ben-zoiloksima 3-(3-jetoksiipropil)-7-[2-(piperazin-1-il)etil]-3,7-diazaabiciklo[3.3.1]nonana c b-ciklodekstrinom, v kachestve lejkopozestimulirujushhego iimmunostimulirujushhego sredstva / Praliyev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.E., Baktybaeva L.K., Ju V.K.; bjul. № 19, 16.10.2017, 5 p.

[8] Mashkovskij M.D. Lekarstvennye sredstva. M.: Medicina, 1986. Vol. 2. P. 169-170.

[9] Dyakonova V.A., Dambaeva S.V., Pinegin B.V., Khaitov R.M. Study of interaction between the polyoxidonium immunomodulator and the human immune system cells // International Immunopharmacology. 2004. Vol. 4, Issue 13. P. 1615-1623.

[10] Alexia C., Cren M., Louis-Pence P., Vo D.N., El Ahmadi Y., Dufourcq-Lopez E., Lu Z.Y., Hernandez J., Shamilov F., Chernysheva O., Vasilieva M., Vorotnikov I., Vishnevskay Y., Tupitsyn N., Rossi J.F., Villalba M. Polyoxidonium activates cytotoxic lymphocyte responses through dendritic cell maturation: clinical effects in breast cancer // Front. Immunol. 2019 Nov. 28; 10:2693. doi: 10.3389/fimmu.2019.02693.

[11] Chernikova M.I., Kashirina O.S., Vasiliev Y.M. Comparative immunogenicity studies of adjuvants from various sources and with different mechanisms of action for inactivated influenza vaccines // Zh. Mikrobiol. Epidemiol. Immunobiol. 2015 Nov.-Dec.; (6): 63-71 (in Russ.).

## Резюме

*А. Е. Малмакова, Л. К. Бактыбаева, К. Д. Пралиев, В. К. Ю*

### 3-(3-ЭТОКСИПРОПИЛ)-7-[2-(ПИПЕРАЗИН-1-ИЛ)ЭТИЛ]-3,7- ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НО-НАН-9-ОН О-БЕНЗОИЛОКСИМИНІҢ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНМЕН КОМПЛЕКСІНІҢ ЛЕЙКОПОЭЗСТИМУЛИРЛЕУШІ ЖӘНЕ ИММУНОСТИМУЛИРЛЕУШІ ҚАСИЕТТЕРІ

3-(3-Этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]но-нан-9-он О-бензоилоксиминің β-циклодекстринмен комплексі БИВ-104 зертханалық шифрімен лейкопоз- және иммуно- стимулирлеуші әсерге зерттелген. БИВ-104 ерекше лейкопозстимулирлеуші белсенділікке ие екендігі анықталған. Осылайша БИВ-104 енгізілген тәжірбиелерде қолданылған егеуқұйрықтардың зерттелген қан көрсеткішінің көпшілігін бойынша бақыланушы топ көрсеткіштерінен атап айтқанда жалпы лейкоцитарлы көрсеткіш бойынша 4 есе ( $p \leq 0,01$ ), абсолютті гранулоцитарлы көрсеткіш бойынша 5,59 есе жоғары болған. Бақыланушы топ көрсеткіштерімен салыстырғанды лимфоциттердің абсолютті мәндері 3,37 есе өскен. БИВ-104 енгізілген топтағы абсолютті моноцитарлы мәндер  $(0,26 \pm 0,17) \cdot 10^9 / \text{л}$  қанға қарсы  $(0,48 \pm 0,01) \cdot 10^9 / \text{л}$  қанды құраған. Эритроцитарлы көрсеткіш 1,5 есе, гемоглобин 1,57 есе, жалпы тромбоцитарлы көрсеткіш 2,01 есе осы көрсеткіштер бойынша бақыланушы топтан жоғары болған. Сонымен бірге БИВ-104 миелоид пен лимфоид өскіннің пролиферативті белсенділігін эффективті стимулирледі.

**Түйін сөздер:** 3-(3-этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он О-бензоилоксимі, β-циклодекстринмен комплекс, лейкопоз- және иммуно- стимулирлеуші қасиеттері.

---

---

### Summary

*A. Ye. Malmakova, L. K. Baktybayeva, K. D. Praliyev, V. K. Yu*

LEUKOPOIESIS- AND IMMUNO-STIMULATING  
PROPERTIES OF COMPLEX OF O-BENZOYLOXIME  
OF 3-(3-ETHOXYPROPYL)-7-[2-(PIPERAZIN-1-YL)ETHYL]-3,7-  
DIAZABICYCLO[3.3.1]NONAN-9-ONE WITH  $\beta$ -CYCLODEXTRIN

Leucopoiesis- and immuno- stimulating effects of the complex of O-ben-zoyloxime of 3-(3-ethoxypropyl)-7-[2-(piperazin-1-yl)ethyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]-nonan-9-one with  $\beta$ -cyclodextrin under the laboratory code BIV-104 had been studied. It had been found that BIV-104 has a unique leucopoiesis stimulating activity. Most of the studied blood counts of experimental rats that were injected BIV-104 exceeded those of the control group: total leukocyte - almost 4 times ( $p \leq 0.01$ ), absolute granulocyte - 5.59 times. The absolute values of lymphocytes increased by 3.37 times compared with this blood indicator of the control group. Absolute monocytic levels were also higher in the BIV-104 injection group, being  $(0.48 \pm 0.01) \cdot 10^9/L$  of blood against  $(0.26 \pm 0.17) \cdot 10^9/L$  of ones. The erythrocyte count exceeded 1.5 times, the hemoglobin level was 1.57 times higher, the total platelet count was 2.01 times that of the control group. BIV-104 equally effectively stimulated the proliferative activity of myeloid and lymphoid germ.

**Key words:** O-benzoyloxime of 3-(3-ethoxypropyl)-7-[2-(piperazin-1-yl)ethyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one, complex with  $\beta$ -cyclodextrin, leucopoiesis- and immuno-stimulating properties.

*B. M. SMAILOV<sup>1</sup>, O. K. BEISENBAYEV<sup>1</sup>, A. S. TLEUOV<sup>1</sup>, B. S. ZAKIROV<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Republic of Kazakhstan,

<sup>2</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry, Tashkent, Republic of Uzbekistan

## **TECHNOLOGY OF OBTAINING POLYMER-CONTAINING MICROFERTILIZERS BASED ON COAL WASTE FROM THE LENGER DEPOSIT**

**Abstract.** This article provides information on the development of a technology for the production of polymer-containing microfertilizers based on humic acid obtained by decomposing coal waste from the Lenger deposit. Also describes the composition of coal waste and humic acid determined with using SEM and IR spectrum. For beneficitation with microelements, a solution of ammophos, boric acid, copper sulfate, potassium sulfate and ammonium molybdenum acidic is added to the mixture obtained, as a chelating agent SAS «GS-1».

The got polymer-containing microfertilizers are characterized by a high content of humic substances, that participate in the structure formation of the soil, accumulation of nourishing elements and microelements in an accessible for plants form, contribute to the regulation of metal content in aquatic and soil ecosystems.

**Keywords:** polymer-containing microfertilizers, coal waste, humic acid, soil, plants, microelements, chelating agent.

**Introduction.** Agriculture is one of the key sectors of the economy of Kazakhstan. One of the most important problems of the agricultural industry is increasing soil fertility, which directly affects the increase in crop productivity. For the proper solution of this issue, great importance is the introduction into the soil elements which necessary for the growth and development of plants. These elements are introduced into the soil in the form of organic (manure, peat) and mineral (chemical processing products of mineral raw materials) fertilizers.

Research by scientists and industrialists, as well as laboratory experiments show that industrial waste is a sufficiently valuable secondary raw material for the production of mineral and organic-mineral fertilizers [1].

Coal-mining waste from the Lenger deposit is a promising and valuable source of organo-mineral raw materials and contains a wide variety of trace elements and organic substances with fertilizing properties, and in this regard is a valuable secondary raw material suitable for processing into humic acid [2].

As a result of coal mining in Kazakhstan, more than 6 million tons of waste was generated, and Lenger's deposit of brown coal is located in south Kazakhstan. According to the data, reserve its balance part is 33956 thousand tons, the off-balance part – 3244 thousand tons [3].

The main components of brown coal waste from the Lenger deposit are mineral and organic substances. The mineral part is represented by the constituent components of siliceous, aluminate and calcium compounds. The organic part of



brown coal waste is represented by functional groups of organic substances, including humic compounds, in complex with organometallic substances.

SAS «GS-1» – obtained on the basis of gossypol resin by method saponification with the aim of isolation of fatty acids and further esterification with isopropyl alcohol. Widely used in fertilizer manufacturing enterprises as a polymer – chelating agent [4].

## EXPERIMENTAL

To obtain a polymer-containing microfertilizer, experimental physicochemical and analytical research methods were selected: electron microscopy, IR spectroscopy, elemental analysis, etc.

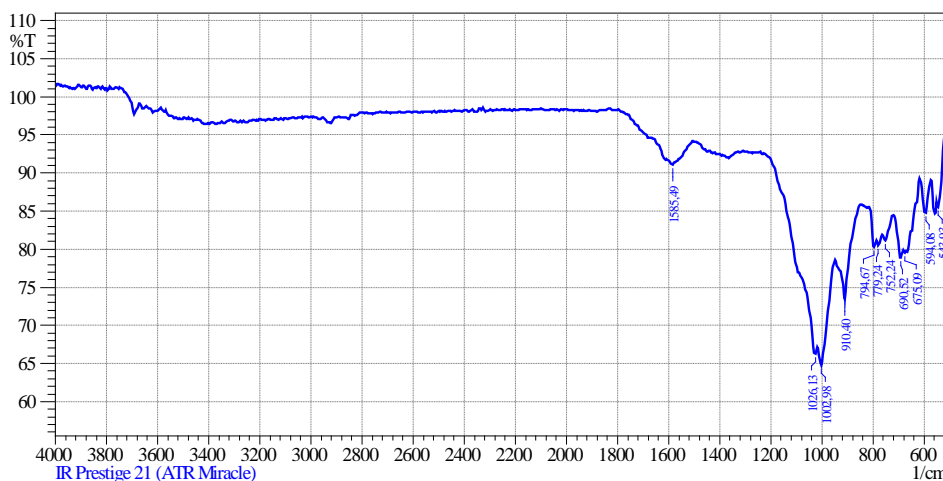


Figure 1 – IR spectrum of coal waste from the Lenger deposit

Figure 1 shows the IR spectrum of coal waste, from which it follows that:

- less intense absorption spectra  $1585,5 \text{ cm}^{-1}$  characteristic for carboxyl groups with sodium-containing groups  $-\text{C-ONa}$ ;
- absorption spectra with wavelengths 1090-1020 ( $1033,8 \text{ cm}^{-1}$ ) characterize the presence in coal waste silicate compounds with valence bonds Si-O-Si and Si-O-C, as well as characteristic for oxygen-containing ether groups;
- intense fluctuations in the interval  $910,4 \text{ cm}^{-1}$ , characteristic of a phosphorus-containing compound and a benzene group C-O-C;
- absorption spectra in the area  $794,6-752,2 \text{ cm}^{-1}$  characteristic of organic thiophene groups.

Table 1 presents the elemental and mineralogical composition of coal waste.

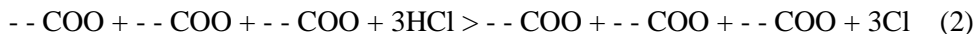
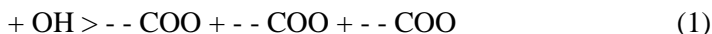
From the analysis of table 1 it follows that in the elemental composition of the sample waste coal Lenger deposits contains in %: Al – 3,92, Si – 8,06, Fe – 2,09, Mg – 0,30, Ti – 0,26 and etc. Such a content of elements in the composition of brown coal is sufficient to use it as a initial raw materials for the production of humic acids.

Table 1 – The elemental and mineralogical composition of the coal waste from the Lenger deposit

Element	Weight, %	Oxides	In terms of oxides, %
C	42,96	–	–
O	39,66	–	–
Na	0,14	Na <sub>2</sub> O	0,19
Mg	0,30	MgO	0,50
Al	3,92	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,40
Si	8,06	SiO <sub>2</sub>	17,27
S	0,89	SO <sub>3</sub>	1,78
K	0,67	K <sub>2</sub> O	0,80
Ca	1,05	CaO	1,47
Ti	0,26	TiO <sub>2</sub>	0,43
Fe	2,09	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,98

Humates were obtained from brown coal waste from the Lenger deposit by oxidation with a 1% KOH solution (pH medium 12,0). The oxidation process was carried out at the temperature of the reaction mixture 80<sup>0</sup>C within 2 hours, moreover, the mass ratio of alkali and crushed coal was 0,125÷0,150:1. To obtain humic acid, humates were precipitated with a 5% hydrochloric acid solution, then filtered in a nutsche filter (pH the filtrate is equal 0,85).

The chemism of this process can be provided as follows:



In composition extracted humic acid besides organic compounds also contains mineral substances. To determine the inorganic component, the obtained humic acid was calcined at 500 °C. The elemental composition of the obtained ash content was analyzed by scanning electron microscope. The research results are shown in table 2.

Table 2 – The elemental and mineralogical composition of humic acid

Element	Weight, %	Oxides	In terms of oxides, %
O	38,28	–	–
C	41,80	–	–
Na	0,12	Na <sub>2</sub> O	0,16
Al	2,70	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,10
Si	4,28	SiO <sub>2</sub>	9,17
S	1,51	SO <sub>3</sub>	3,02
Cl	4,35	–	–
K	5,40	K <sub>2</sub> O	6,50
Fe	1,56	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,23

From the analysis of table 2 it follows that the presence of sulfur up to 1.51% is mandatory for all humic acids, which is confirmed in this case. The absence of phosphorus, the content of which usually reaches to 0.5%, is explained by the fact that coal mining wastes were the initial raw material for the production of humic acid.

As can be seen from the data in figure 2, there are the following IR absorption spectra:

- wide bands of intense vibrations in the intervals  $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  ( $3360\text{--}3251,8\text{ cm}^{-1}$ ), which are respectively characteristic of carboxylic acids with a bound –OH group and methyl, methylene groups;
- intense bands in the intervals  $1643,3\text{ cm}^{-1}$ , which are characteristic of organic compounds of the carbonyl group of the aromatic series  $\text{C}(\text{OH})=\text{C}\text{--}\text{CHO}$ ;
- non-intense vibrations in the intervals  $1200\text{--}1300(1257,5)\text{ cm}^{-1}$ , which are characteristic of aromatic aldehydes and an oxygen bridge is formed  $\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$ ;
- intense vibrations in the intervals  $682,80\text{--}590,08\text{ cm}^{-1}$ , which are characteristic of organic thiophene groups.

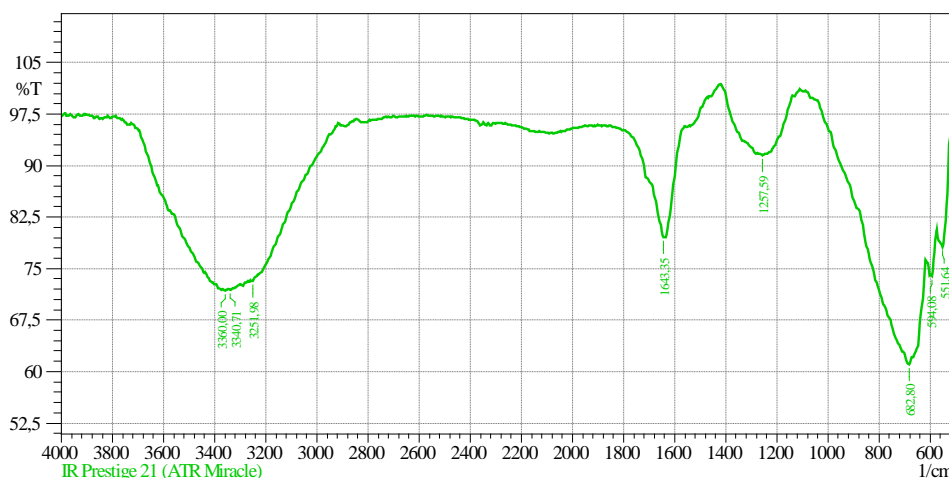


Figure 2 – IR spectrum of humic acid

For carrying out the process of obtaining polymer-containing microfertilizers, including extraction from brown coals of a water-soluble fraction of humic acids, humic acid is used as raw material, the processing of which is carried out by mixing with a 5.0% solution SAS based on gossypol resin by saponification method with the aim of isolating fatty acids and further esterification with isopropyl alcohol (SAS «GS-1»). To increase the total phosphate content in the fertilizer and concentration the finished product with microelements, the resulting mixture is added 5% solution of ammophos and 0.5% boric acid, 0.2% copper sulfate, 1% potassium sulfate, 0.5% ammonium molybdenum. The resulting mixture is thermostated at a temperature of  $70^{\circ}\text{C}$  within 60 minutes. The result is a liquid chelated fertilizer with a pH medium 7.5.

Chemical composition of chelated polymer-containing fertilizer: K<sub>2</sub>O – 16,27; ZnO – 1,68; Na<sub>2</sub>O – 23,6; MgO – 1,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11,3; SiO<sub>2</sub> – 2,66; MnO – 1,20; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,75; CaO – 1,28; SO<sub>3</sub> – 10,15; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 27,8.

**Conclusion.** The obtained chelated polymer-containing microfertilizer based on brown coal from the Lenger deposit with use SAS «GS-1» as a chelating agent, it gives the necessary microelements to plants for their development.

Application solution SAS «GS-1», received fertilizer concentrated by microelements, which necessary to increase productivity agricultural crops. In addition, in the fertilizer SAS «GS-1» solution plays the role of a chelating agent due to the content of carboxyl groups of fatty acids. The presence of a chelating agent SAS «GS-1» – increases the comprehensibility microelements by plants.

Polymer-containing micronutrient fertilizers are characterized by a high content of humic substances, which participate in the structure formation of the soil layer located around the seeds, the accumulation of nutrients and microelements in a form accessible to plants, and contribute to the regulation of the geochemical fluxes of metals in aquatic and soil ecosystems.

The proposed technical solution allows to obtain a chelated polymer-containing micronutrient fertilizer with the necessary content of total, assimilable and water-soluble phosphates, enriched in potassium and microelements, to utilize industrial wastes, reduce the cost and simplify the process, and minimize the generation of industrial wastes.

## REFERENCES

- [1] <http://kazdata.kz/04/2015-2014-12-kazakhstan-production-udobreniya.html>.accessed date21.09.2019
- [2] Kuharenko T.A. (1980). On methods for the excretion of humic acids from peat and coal // *Solid fuel chemistry*. P. 87-94.
- [3] Myrzakhmetova B.B. Development of a technology for the production of complex organo-mineral fertilizers based on local humates: doct.diss.PhD: 6D072000/Chemical technology of inorganic substances/ B.B.Myrzakhmetova. Shymkent, 2012. 152 p.
- [4] <http://Moluch.ru/archive/80/14441>.accessed date21.09.2019
- [5] Rusyanova N.D. *Coal fuel chemistry*, **12 (2)**, 316(2000).
- [6] Kovalchuk V.P., Vasilyev V.G., Boyko L.V., Zosimov V.D. Collection of research methods of soils and plants. Kiev, 2010. 252 p.
- [7] Beisenbayev O.K., Umirzakov S.I., Tleuov A.S., Smaylov B.M., Issa A.B., Dzhamantikov Kh., Zakirov B.S. *News of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and technical sciences*, **1(433)**,80–89(2019), doi.org/10.32014/2019.2518-170X.10
- [8] Kogan B.E. *International Scientific Journal*, № **08(62)**, 63–66(2017) doi:10.23670/IRJ.2017.62.019.
- [9] Nazarbek U.B. Thesis, Department Chemical technology of inorganic substances. M. Auezov south Kazakhstan state University, Shymkent, Kazakhstan (2017).
- [10] Shevko V.M., Badikova A.D., Amanov D.D., Karataeva G.E., Lavrov B.A. *Rasayan J. Chem.*, **11 (3)**, 1050-1057, (2018), DOI: 10.31788/RJC.2018.1132038
- [11] Omirova R.Z., Bolysbek A.A., Shirinov S.D., Dzhaliyov A.T. *Rasayan Journal of Chemistry* **12, (4)**, 2047-2051, (2019) DOI: 10.31788/RJC.2019.1245331

**Резюме**

*Б. М. Смайлов, О. К. Бейсенбаев, А. С. Тлеуов, Б. С. Закиров*

**ЛЕҢГІР КӨМІР КЕН ҚАЛДЫҚТАРЫ НЕГІЗІНДЕ  
ПОЛИМЕРҚҰРАМДАС МИКРОТЫҢАЙТҚЫШ АЛУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫ**

Мақалада Леңгір көмір кен қалдығынан алынатын гумин қышқылының негізінде жасалынатын полимерқұрамдас микротяңайтқыш алудың технологиясы жайында ақпараттар келтірілген. Сонымен қатар алынған көмір қалдығымен мен гумин қышқылының химиялық құрамына РЭМ және ИК-спектр көмегімен жасалынған нәтижелер келтірілген. Алынатын тыңайтқышты байыту мақсатында, қоспаға аммофос ерітіндісі, бор қышқылы, мыс және калий сульфаттары мен аммонийдің молибденқышқылы қосылады да, ал хелат құраушы полимер ретіне органикалық БАЗ «ГС-1» қолданылады.

Алынған полимерқұрамдас микротяңайтқыш құрамында гумин қышқылының мөлшері көбейіп, топырақтағы құрылымдық құралуға қатысып, құрамындағы қоректік элементтермен микроэлементтерді өсімдіктерге беріліп, сулы және жер-топырақ экожүйедегі металдардың құрамын реттеп отырады.

**Түйін сөздер:** полимерқұрамдас микротяңайтқыш, көмір қалдығы, гумин қышқылы, топырақ, өсімдіктер, микроэлементтер, хелатқұраушы.

**Резюме**

*Б. М. Смайлов, О. К. Бейсенбаев, А. С. Тлеуов, Б. С. Закиров*

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ МИКРОУДОБРЕНИЙ  
НА ОСНОВЕ УГОЛЬНОГО ОТХОДА ИЗ ЛЕНГЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

В статье приведена информация о разработке технологии получения полимерсодержащих микроудобрений на основе гуминовой кислоты, полученной при разложении угольного отхода из Ленгерского месторождения. Также описывается состав угольного отхода и гуминовой кислоты, определенный с помощью РЭМ и ИК-спектра. Для обогащения микроэлементами в полученную смесь добавляют раствор аммофоса, борную кислоту, сульфат меди, сульфат калия и аммония молибденовокислого, а в качестве хелатообразователя ПАВ «ГС-1».

Полученные полимерсодержащие микроудобрения характеризуются высоким содержанием гуминовых веществ, которые участвуют в структурообразовании почвы, накоплении питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме, способствуют регулированию содержания металлов в водных и почвенных экосистемах.

**Ключевые слова:** полимерсодержащие микроудобрения, угольные отходы, гуминовая кислота, почва, растения, микроэлементы, хелатообразователь.

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ<sup>1</sup>, З. Б. МАЛИМБАЕВА<sup>2</sup>, И. С. САПАРБЕКОВА<sup>2</sup>,  
Р. Г. КОНДАУРОВ<sup>1</sup>, А. М. ИМАНФАЗЫ<sup>1</sup>, О. В. СУБЕРЛЯК<sup>3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Национальный университет «Львовская политехника», Львов, Украина

## ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕОДИМА ИНТЕРГЕЛЕВОЙ СИСТЕМОЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

**Аннотация.** Для прогнозирования сорбционной способности и селективности гидрогелей было исследовано влияние взаимной активации полимерных сеток в интергелевой системе. В качестве объекта выбрана интергелевая система гидрогель полиметакриловой кислоты (гПМАК) и гидрогель поли-4-винилпиридина (гП4ВП), которая изучалась на расстоянии через объем растворителя в отсутствие непосредственного контакта между полимерными сетками. Интергелевые системы были исследованы методами измерения электропроводности, pH и гравиметрии, а также изучена взаимная активация ионов  $Nd^{3+}$  с интергелевой системой в водной среде.

Установлено, что в результате дистанционного взаимодействия изучаемых гидрогелей происходит их взаимная активация, приводящая к значительному изменению их электрохимических и конформационных свойств. При определенных соотношениях кислотных и основных гидрогелей наблюдается значительный рост сорбции ионов неодима по сравнению с исходными гидрогелями. Эти результаты указывают на возникновение ионизованных структур с оптимальной конформацией, обеспечивающими оптимальное лигандное окружение вокруг ионов неодима.

**Ключевые слова:** интергелевые системы, полиметакриловая кислота, поли-4-винилпиридин, гидрогели, дистанционное взаимодействие, ионы  $Nd^{3+}$ , сорбция, десорбция.

**Введение.** Ранние работы, посвященные исследованию интергелевых систем, показали, что взаимная активация гидрогелей существенно влияет на изменение электрохимических, объемно-гравиметрических и сорбционных свойств [1-3]. Обнаружено, что высокая сорбционная способность по отношению к ионам низкомолекулярных солей наблюдается у гидрогелей, входящих в состав интергелевых систем [3-6]. Полученные результаты могут быть объяснены образованием некомпенсированных зарядов у межзвучных звеньев отдельных гидрогелей в результате их взаимной активации. Для проверки данного предположения необходимо изучить взаимодействие между двумя гидрогелями в водном растворе соли. В связи с этим цель настоящей работы – исследование электрохимических, объемно-гравиметрических и сорбционных свойств интергелевой системы, состоящей из гидрогелей полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина, по отношению к ионам неодима.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения удельной электропроводности растворов был использован кондуктометр «МАРК-603» (Россия), концентрацию ионов водорода определяли на рН – метре Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария). Массу определяли на аналитических электронных весах SHIMADZU AY220 (Япония). Концентрацию ионов  $\text{Nd}^{3+}$  определяли на атомно-абсорбционной спектрофотометре AA240 “Varian, Inc. Scientific Instruments” (Австралия).

*Материалы.* Исследования проводились в водном растворе б-водного нитрата неодима ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Гидрогели полиакриловой 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. Был использован гидрогель поли-4-винилпиридина (гП4ВП) компании Sigma-Aldrich, сшитый дивинилбензолом.

*Электрохимические исследования.* Эксперименты проводили при комнатной температуре в таком порядке: каждый гидрогель в сухом виде помещали в отдельные сетки, поры которых проницаемы для низкомолекулярных ионов и молекул, но непроницаемы для дисперсии гидрогелей. Затем сетки с сухими гидрогелями помещали в стаканы с растворами нитрата неодима. Электропроводность и рН надгелевой жидкости определяли в присутствии гидрогелей в растворе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Изучение взаимной активации гидрогелей гПМАК и гП4ВП в интергелевой системе.* Присутствие интергелевой системы в водном растворе б-водного нитрата неодима приводит к протеканию различных процессов, влияющих на электрохимическое равновесие в растворе.

На рисунке 1 представлена зависимость электропроводности растворов от мольных соотношений гПМАК:гП4ВП во времени.

Высокие значения электропроводности в точке максимума указывают на высокие концентрации носителей зарядов. В данном случае это могут быть ионы  $\text{H}^+$  в водной среде, концентрация которых зависит от степени диссоциации карбоксильных групп. Однако в системе присутствует полиоснование гидрогель поли-4-винилпиридина, которое может легко присоединить  $\text{H}^+$  ионы и переходит в заряженное состояние. Этот процесс должен привести к снижению концентрации ионизованных частиц а растворе. Характер изменения электропроводности для разных соотношений различается. С ростом времени контакта с раствором соли появляются области минимальной электропроводности. После одного часа становится заметным минимум при соотношении гидрогелей 4:2, также минимум наблюдается только в присутствии полиоснование (соотношение 0:6). При 3,5 ч дистанционного взаимодействия наблюдаются максимумы при соотношении 5:1, и когда в системе присутствует только индивидуальный

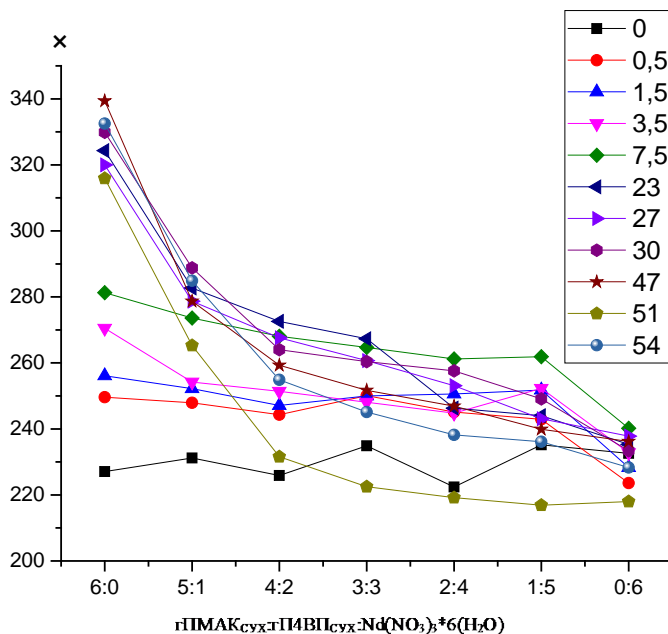


Рисунок 1 – Зависимость удельной электропроводности от мольного соотношения гидрогелей от времени

гидрогель полиметакриловой кислоты (соотношение 6:0). После 24 ч наблюдается снижение электропроводности с сильно выраженным минимумом в присутствии индивидуального гидрогеля поли-4-винилпиридина (соотношение 0:6).

Для подробного объяснения низких значений электропроводности необходима рассмотреть процесс ионизации и диссоциации гидрогелей. В процессе диссоциации карбоксильной группы образуется протон, дальнейшее связывание которого осуществляется гетероатомом азота винилпиридина. Это главная причина низкой электропроводности. Происходит также ионизация карбоксильных групп, а затем их диссоциация на карбоксилат анионы –  $\text{COO}^-$  и ионы водорода  $\text{H}^+$ . При диссоциации карбоксильной группы и молекул воды образуются  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионы. Идет ионизация катионного гидрогеля поли-4-винилпиридина за счет связывания протонов. А ионизированная карбоксильная группа гидрогеля полиметакриловой кислоты присоединяет ионы неодима.

На рисунке 2 представлена зависимость pH водных растворов неодима в присутствии интергелевой системы гПМАК – гП4ВП от мольных соотношений гидрогелей во времени.

По мере преобладания поликислоты наблюдается увеличение концентрации ионов водорода со временем. С ростом доли полиоснования pH раствора постепенно увеличивается, смещаясь к максимуму, который проявляется в присутствии индивидуального основного гидрогеля (соот-



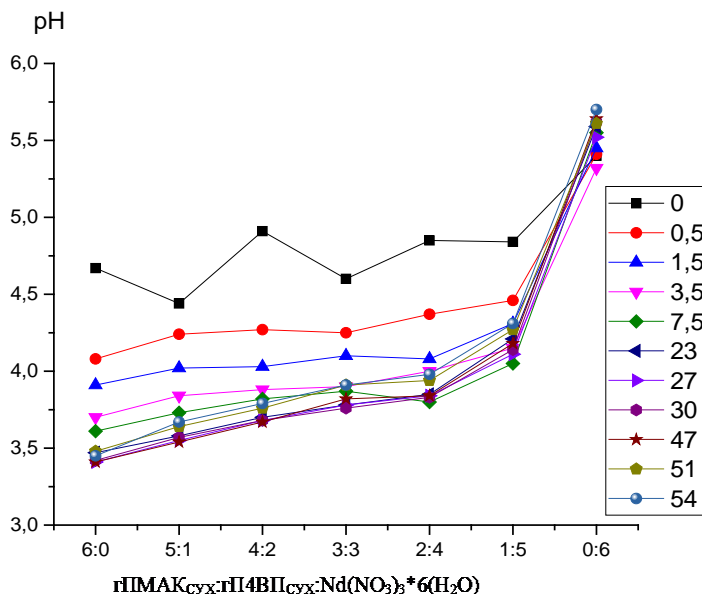


Рисунок 2 – Зависимость pH от мольного соотношения гидрогелей от времени

ношение 0:6). Высокие значения pH при соотношениях 1:5 и 0:6 указывают на то, что в растворе преобладают гидроксил ионы. Это возможно в случае протекания реакции, при которой в раствор выделяются гидроксильные анионы, параллельно с ней протекает другая реакция, в результате чего свободный протон связывается с пиридиновым кольцом и концентрация положительно заряженных ионов в растворе резко снижается.

При соотношениях 6:0, 5:1 мы наблюдаем высокие концентрации  $H^+$  ионов. Это обусловлено тем, что гидроксильные ионы нейтрализуются протонами и из-за более умеренной степени диссоциации карбоксильных групп в растворе сохраняется высокая концентрация положительных ионов.

Рисунок 3 отражает изменение концентрации ионов неодима при его сорбции интергелевой системой гПМАК:гП4ВП.

Вначале во всех соотношениях наблюдаем, что количество ионов неодима в растворе высокое. Как видно из рисунка, по сравнению с соотношением, когда в растворе присутствуют только полиоснование (соотношения 0:6), соотношения, при которых в растворе находятся 2 гидрогеля, обладают гораздо большей сорбционной способностью. Гораздо более высока степень извлечения  $Nd^{3+}$  ионов при соотношениях 5:1 и 4:2. Причем, наибольшая сорбция происходит при соотношении гПМАК:гП4ВП = 4:2 после 54 ч взаимодействия. Это связано с тем, что при данном соотношении гидрогели полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина находятся в высокоионизованном состоянии благодаря взаимной активации гидрогелей в интергелевых системах.

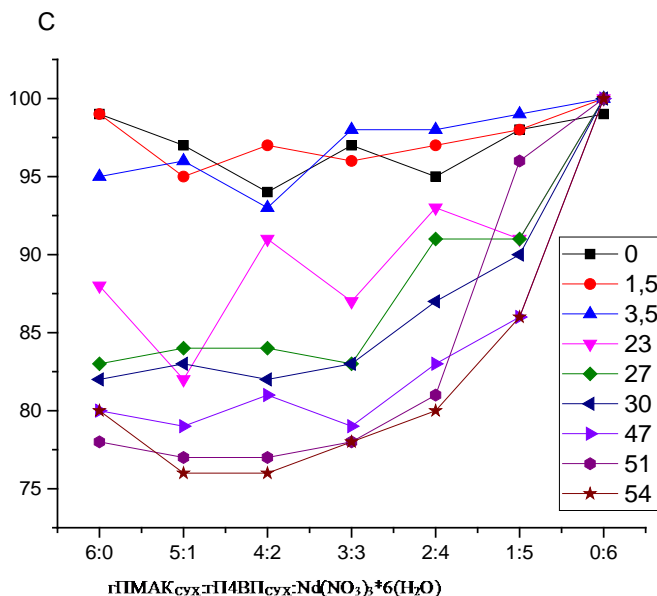


Рисунок 3 – Зависимость концентрации ионов неодима от мольного соотношения гидрогелей в интергелевой системе гПМАК:гП4ВП в среде 6-водного нитрата неодима

Для оценки суммарной степени сорбции неактивированных гидрогелей вклад каждого гидрогеля в сорбцию определяли исходя из сорбционных активностей при 6:0, 0:6 молей для ПМАК:П4ВП. Соответственно для этого значения сорбции при 6:0 моль делили на 6 и определяли сорбции для 1-го моля, далее это значение умножили на 1, 2, 3, 4, 5 молей. Точно такие же расчеты проводили для П4ВП и определенные значения для двух сорбентов суммировали в соответствии с мольными соотношениями в интергелевых системах. Далее определяли рост активности интергелевой системы в процентах относительно кислотных гидрогелей полиметакриловой кислоты и суммарной сорбции неактивированных гидрогелей.

Рост степени сорбции интергелевой системы относительно кислотных гидрогелей при 6:0 моль составил 49,1%, а относительно суммы сорбции неактивированных составил 119,5%. Эти результаты свидетельствуют о том что взаимная активация гидрогелей при их дистанционном взаимодействии играет важную роль при активации функциональных групп и степени сорбции ионов неодима.

### Выводы.

1. Используемые для исследования интергелевых систем физико-химические методы указывают на наличие дистанционного взаимодействия между гидрогелями гПМАК:гП4ВП.

2. В результате дистанционного взаимодействия происходит дополнительная активация гидрогелей, заключающаяся в том, что межузловые цепи приобретают дополнительный заряд без противоионов.

Сравнение сорбционной активности интергелевых систем с суммарной активностью исходных неактивированных компонентов (расчетные и экспериментальные данные)

Наименование системы  Время отбора проб	Концентрация ионов неодима ( $Nd^{3+}$ ), мг/л	
	0,5 ч	7,5 ч
ПМАК <sub>исх</sub> 6:0	3,6	11
ПМАК:П4ВП 5:1	0	12
ПМАК:П4ВП 4:2	4	16,3
ПМАК:П4ВП 3:3	3,9	16,4
ПМАК:П4ВП 2:4	0	14
ПМАК:П4ВП 1:5	0	4,2
П4ВП <sub>исх</sub> 0:6	3	4
ПМАК <sub>исх</sub> 5:0 (эксперимент. данные)	3	9,15
П4ВП <sub>исх</sub> 0:1 (эксперимент. данные)	0,5	0,66
ПМАК <sub>исх</sub> 4:0 (эксперимент. данные)	2,4	7,32
П4ВП <sub>исх</sub> 0:2 (эксперимент. данные)	1	1,32
ПМАК <sub>исх</sub> 3:0 (эксперимент. данные)	1,8	5,49
П4ВП <sub>исх</sub> 0:3 (эксперимент. данные)	1,5	1,98
ПМАК <sub>исх</sub> 2:0 (эксперимент. данные)	1,2	3,66
П4ВП <sub>исх</sub> 0:4 (эксперимент. данные)	2	2,64
ПМАК <sub>исх</sub> 1:0 (эксперимент. данные)	0,6	1,83
П4ВП <sub>исх</sub> 0:5 (эксперимент. данные)	2,5	3,3
Сумма экспериментальных данных 5:1	3,5	9,81
Сумма экспериментальных данных 4:2	3,4	8,64
Сумма экспериментальных данных 3:3	3,3	7,47
Сумма экспериментальных данных 2:4	3,2	6,3
Сумма экспериментальных данных 1:5	3,1	5,13
Рост сорбционной активности интергелевой системы в %относительно исходных неактивированных гидрогелей 5:1(расчетные данные)	0%	22,3%
Рост сорбционной активности интергелевой системы в %относительно исходных неактивированных гидрогелей 4:2 (расчетные данные)	17,64%	88,6%
Рост сорбционной активности интергелевой системы в %относительно исходных неактивированных гидрогелей 3:3 (расчетные данные)	18,2%	119,5%
Рост сорбционной активности интергелевой системы в %относительно исходных неактивированных гидрогелей 2:4 (расчетные данные)	0%	122,2%
Рост сорбционной активности интергелевой системы в %относительно исходных неактивированных гидрогелей 1:5 (расчетные данные)	0%	1,8%

3. Дистанционное взаимодействие приводит к конформационному изменению межузловых цепей у обоих гидрогелей, что приводит к их набуханию.

4. Значительный рост сорбционной активности интергелевых систем в пределах соотношений гПМАК:гП4ВП=3:3–2:4 по сравнению с исходными гидрогелями ПМАК и П4ВП подтвердили расчеты, полученные на основании расчетных данных по изучению сорбционных свойств.

*Работа выполнена при финансировании КН МОН РК (проекты AP05131302 и AP05131451).*

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurou R.G. and Jumadilov T.K. // J. Chem.Chem. Eng. – 2014. – Vol. 8, № 3. – P. 265-269.

[2] Джумадилов Т.К., Абилов Ж.А., Кондауров Р.Г. Влияние взаимной активации гидрогелей полиметакриловой кислоты и поли-2-метил-5-винилпиридина на сорбционную способность интергелевой системы по отношению к ионам лантана // Химический журнал Казахстана. – 2014. – № 4. – С. 128-135.

[3] Jumadilov T.K., Kaldayeva S.S., Kondaurou R.G., Erzhan B., Erzhet B. // Proceedings of symposium ICSP&AM3. – Tbilisi, 2013. – P. 191-196.

[4] Jumadilov T.K. // Proceedings of the International Conference of Lithuanian Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology”. – Kaunas, 2014. – P. 226.

[5] Алимбекова Б.Т., Джумадилов Т.К., Корганбаева Ж.К., Ержан Б., Ержет Б. // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. – 2013. – Vol. 5. – P. 28.

[6] Джумадилов Т.К., Абилов Ж.А., Кондауров Р.Г., Химерсен Х., Ахылбекова М.А. Дистанционное взаимодействие гидрогелей в интергелевой системе гидрогель полиакриловой кислоты – гидрогель поли-2-метил-5-винилпиридина // Химический журнал Казахстана. – 2015. № 2. – С. 79-84.

#### REFERENCES

[1] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurou R.G. and Jumadilov T.K. // J. Chem.Chem. Eng. 2014. Vol. 8, № 3. P. 265-269.

[2] Dzhumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurou R.G. Vlijanie vzaimnoj aktivacii gidrogelej polimetakrilovoj kisloty i poli-2-metil-5-vinilpiridina na sorbcionnuju sposobnost' intergelevoj sistemy po otnosheniju k ionam lantana // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2014. № 4. S. 128-135.

[3] Jumadilov T.K., Kaldayeva S.S., Kondaurou R.G., Erzhan B., Erzhet B. // Proceedings of symposium ICSP&AM3. Tbilisi, 2013. P. 191-196.

[4] Jumadilov T.K. // Proceedings of the International Conference of Lithuanian Chemical Society “Chemistry and Chemical Technology”. Kaunas, 2014. P. 226.

[5] Alimbekova B.T., Dzhumadilov T.K., Korganbaeva Zh.K., Erzhan B., Erzhet B. // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. 2013. Vol. 5. P. 28.

[6] Dzhumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurou R.G., Himersen H., Ahylbekova M.A. Disttancionnoe vzaimodejstvie gidrogelej v intergelevoj sisteme gidrogel' poliakrilovoj kisloty - gidrogel' poli-2-metil-5-vinilpiridina // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2015. No. 2. S. 79-84.

---

---

**Резюме**

*Т. Қ. Жұмаділов, З. Б. Малимбаева, И. С. Сапарбекова,  
Р. Г. Кондауров, А. М. Имангазы, О. В. Суберляк*

**ПОЛИМЕТААКРИЛ ҚЫШҚЫЛ МЕН ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН  
ИНТЕРГЕЛЬДІК ЖҮЙЕСІМЕН НЕОДИМДІ  
БӨЛҮДІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ**

Зерттеліп отырған гидрогелдердің қашықтықтан әрекеттесулері нәтижесінде олардың электрохимиялық және конформациялық қасиеттерінің өзгеруіне алып келетін өзара белсенділік туындайды. Қышқылдық және сілтілік гидрогелдердің белгілі бір қатынасында, бастапқы гидрогелдермен салыстырғанда, неодим иондарын сіңіру қабілеттері біршама өседі. Бұл нәтижелер оптималды конформациялы иондалған құрылымдардың пайда болатынын көрсетеді.

**Түйін сөздер:** интергелді жүйелер, полиметаакрил қышқылы, поли-4-винил-пиридин, гидрогельдер, қашықтықтан әрекеттесі,  $Nd^{3+}$  ионы, сорбция, десорбция.

**Summary**

*T. K. Jumadilov, Z. B. Malimbayeva, I. S. Saparbekova,  
R. G. Kondaurou, A. M. Imangazy, O. V. Suberlyak*

**FEATURES OF NEODYMIUM EXTRACTION  
BY AN INTERGEL SYSTEM BASED ON HYDROGELS  
OF POLYMETHACRYLIC ACID AND POLY-4-VINYLPYRIDINE**

As a result of the remote interaction of the studied hydrogels, their mutual activation occurs, leading to a significant change in their electrochemical and conformational properties. At certain ratios of acidic and basic hydrogels, there is a significant increase in the sorption of neodymium ions compared to the original hydrogels. These results indicate the emergence of ionized structures with optimal conformation.

**Key words:** inter gel systems, polymetacrylic acid, poly-4-vinylpyridine, hydrogels, remote interaction,  $Nd^{3+}$  ion, sorption, desorption.

К. А. КАДИРБЕКОВ<sup>1</sup>, М. МОЛДАБАЕВ<sup>1</sup>, А. К. КАДИРБЕКОВ<sup>1</sup>,  
К. И. ИМАНБЕКОВ<sup>1</sup>, А. ЖЕҢІСБЕК<sup>2</sup>, А. БАТЫРБАЕВА<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОДИФИЦИРУЮЩИХ КИСЛОТ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ДЛИННОЦЕПОЧНЫЕ АЛЬФА-ОЛЕФИНЫ

**Аннотация.** Методами термопрограммированной десорбции аммиака и ИКС с использованием последовательной адсорбции СО были изучены кислотные характеристики образцов природного цеолита, модифицированных различными по природе кислотами. Модифицирование минеральной, а также сочетанием минеральной кислоты с органической, гетерополикислотой и суперкислотой приводит к существенному увеличению числа и силы льюисовских и бренстедовских кислотных центров на поверхностях образцов природного цеолита. Возрастание содержания сильных кислотных центров на поверхности каталитических систем в ряду Н-ЦШМ – 10 % Н-ССК/НЦШМ – 10 % РW<sub>12</sub>-ГПК/НЦШМ – 10 % Н-СК/НЦШМ способствует росту их каталитической активности в реакциях крекинга парафинов в длинноцепочные альфа-олефины.

**Ключевые слова:** термодесорбция аммиака, ИК-спектроскопия, кислотные центры, природный цеолит, модифицирование, гетерополикислота, суперкислота, парафин, крекинг,  $\alpha$ -олефины.

**Введение.** Длинноцепочные альфа-олефины являются исходным сырьем для многочисленных нефтехимических синтезов. Особая важность этих соединений приводит к тому, что различные фирмы производят эти востребованные на международном рынке вещества под торговым названием « $\alpha$ -олефины» [1]. Среди них можно выделить самое многотоннажное получение синтетических смазочных масел на основе поли- $\alpha$ -олефинов [2].

Ведущие фирмы мира, предлагающие различные технологии синтеза смазочных масел, в частности, на основе  $\alpha$ -олефинов, тщательно охраняют свои ноу-хау. Предметами ноу-хау служат катализаторы превращения углеводородов, так как состав масел известен, реакции превращения углеводородов тоже известны [3]. Поэтому катализаторы, их состав, получение, условия активации, порядок эксплуатации, регенерация и другие технические характеристики являются частями ноу-хау ведущих нефтехимических фирм [4].

Необходимо отметить, что длинноцепочные  $\alpha$ -олефины используются также при производстве поверхностно-активных соединений, флоторегентов, депрессорных добавок, различных лекарственных средств, душистых веществ и др. [5-8].

Пути синтеза  $\alpha$ -олефинов могут быть различны в зависимости от сырья, которое имеется у производителей. Самым дешевым сырьем для производства  $\alpha$ -олефинов являются парафинистые нефтяные остатки (парафины, вакуумные газойли, мазут), хотя известны примеры получения длинноцепочных  $\alpha$ -олефинов олигомеризацией этилена и других простейших олефинов, полученных дегидратацией алифатических спиртов [3].

В свою очередь, развитие сырьевой базы, успехи при создании катализаторов и технологий на их основе приведут к удовлетворению спроса на длинноцепочные  $\alpha$ -олефины. Поэтому разработка методов получения  $\alpha$ -олефинов и повышение селективности их образования путем создания эффективных каталитических является одной из актуальных задач нефтехимического синтеза.

В Казахстане накоплен большой интеллектуальный потенциал в области катализа, однако исследования в области синтеза именно длинноцепочных  $\alpha$ -олефинов до недавнего времени не проводились. В тоже время, в лаборатории Химии нефти и нефтехимического синтеза АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова» Республики Казахстан в течение ряда лет ведутся интенсивные исследования по конструированию каталитических систем для синтеза длинноцепочных  $\alpha$ -олефинов путем модифицирования природного цеолита Шанканайского месторождения (Казахстан) различными по природе и силе кислотами. Шанканайский цеолит в естественной форме не проявляет каталитическую активность, в основном состоит из минерала – клиноптилолита и отличается высоким содержанием оксидов железа. В связи с этим, одной из задач являлось удаление примесей, блокирующих каналы, другой – создание на поверхности природного цеолита активных кислотных центров.

Создание новых каталитических систем на базе природных цеолитов нами произведены путем модифицирования его естественных форм минеральной кислотой, а также сочетанием минеральной кислоты с органическими кислотами, гетерополикислотами и суперкислотами.

Результаты ранее проведенных исследований показали, что минеральными кислотами с поверхности и пор природного цеолита удаляются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, при этом, отмечено, что наряду с глубоким декатионированием, происходит значительное dealюминирование кристаллического каркаса цеолита с увеличением величины силикатного модуля –  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [9]. Органические кислоты использованы для удаления с поверхности уже декатионированного природного цеолита ионов железа, которые образуют с органическими кислотами растворимые в воде комплексные соединения [10]. Следует отметить, что при прямом модифицировании органическими кислотами преимущественно протекают процессы декатионирования природного цеолита. Известны немногочисленные примеры использования катализаторов на основе различных гетерополикислот и их солей, которые обладают особыми свойствами, благодаря которым они проявляют улучшенные качества, когда его используют в

различных реакция превращения углеводородов в алкены и других, где гетерополикислотные катализаторы применяются в различных формах, в том числе в виде нанесенного на носитель [11-14].

Нанесение гетерополикислот или суперкислот на декатионированные формы природного цеолита осуществлены с целью получения каталитических систем с более высокой активностью и селективностью, рост которых будет обусловлен существенным увеличением числа и силы кислотных центров на поверхностях образцов природного цеолита.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе определены кислотные характеристики образцов природного цеолита, модифицированных различными по природе кислотами, а также испытания их каталитической активности при крекинге парафинов в длинноцепочные  $\alpha$ -олефины. Для исследования выбраны каталитические системы: НЦШМ, 10%Н-ССК/НЦШМ, 10 % PW<sub>12</sub>-ГПК/НЦШМ и 10 %Н-СК/НЦШМ, где в качестве модифицирующей кислоты природного цеолита применены: минеральная кислота – 1,75н. раствор соляной кислоты, Н-С1; органическая кислота – 10% раствор сульфосалициловой кислоты (Н-ССК), гетерополикислота – 10% раствор фосфорсодержащей гетерополивольфрамовой кислоты 12 ряда (PW<sub>12</sub>-ГПК) и суперкислота – 10%-раствор трихлорметансульфоновой кислоты (Н-СК).

Кислотные характеристики образцов природного цеолита, модифицированных различными по природе кислотами, определены с применением 1) метода термопрограммированной десорбции NH<sub>3</sub> (ТПД NH<sub>3</sub>) (определение льюисовских кислотных центров) и 2) метода ИКС с использованием последовательной адсорбции СО (определение брэнстедовских кислотных центров).

Определение льюисовских кислотных центров осуществляли проведением термодесорбции аммиака в режиме программированного линейного нагрева каталитических систем в интервале температур 25–750 °С. Скорость газ-носителя (аргона) 70–75 мл/мин. Ток катарометра – 70 мА. При этом адсорбцию аммиака проводили при температуре 100 °С в течение часа. Процессу адсорбции предшествовали вакуумирование каталитической системы (25 °С/0,5 ч) и очистка ее поверхности от воды (350 °С/2 ч).

Брэнстедовские кислотные центры каталитических систем определяли при тестировании их на ИК-Фурье спектрометре с использованием последовательной адсорбции СО при 77К, согласно [15].

Переработку парафина в длинноцепные  $\alpha$ -олефины проводили на стационарном слое катализатора в проточной системе при атмосферном давлении, который предварительно продували азотом. Жидкие и газообразные продукты реакции подвергали хроматографическому анализу. Углеводородный состав жидких фракций определяли на хроматографе «Hewlett Packard». Анализ газовой фракции проводили на хроматографе «Хром-5» с



пламенно-ионизационным детектором на колонке из нержавеющей стали длиной 3 м, заполненной паропакетом Q при программировании температуры от 40 до 150 °С. Для автоматизации приема и обработки данных хроматограф был снабжен специальным программно-аппаратным комплексом «ЭКОХРОМ» вместо самописца, который зарегистрирован в Государственном реестре средств измерения РФ под № 16616–97 (ТУ5Е2.148.003–97).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ТПД  $\text{NH}_3$  с изученных каталитических систем представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты изучения кислотности поверхности каталитических систем, определенные методом термопрограммированной десорбции  $\text{NH}_3$ .  
Изменения максимумов температуры десорбции аммиака

Каталитические системы	Температура максимума пиков, °С						$\sum$ кол-во десорбированного $\text{NH}_3$ , $10^{-4}$ мол./г кат-ра
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>	
Н-ЦШМ	125	–	–	–	–	545	8,21
Н-ССК/НЦШМ	150	–	290	410	–	560	7,41
PW <sub>12</sub> -ГПК/НЦШМ	150				610	740	5,84
Н-СК/НЦШМ	115	–	290	375	455	–	8.53

Из таблицы 1 видно, что адсорбированный на каталитической системе Н-ЦШМ аммиак десорбируется в виде двух пиков – в низкотемпературной области 40–400 °С с температурой максимума десорбции при 125°С и высокотемпературной области 400–700°С с температурой максимума десорбции при 545 °С. Модифицирование уже декатионированного природного цеолита сульфосалициловой кислотой (10%НССК) приводит к смещению максимума при низкой температурной области кривой десорбции аммиака на 15–25 °С в сторону высоких температур и появлению новых трех максимумов в области высоких температур, а именно, при 580, 410 и 290 °С, что свидетельствует, в целом, об увеличении силы кислотных центров. При модификации декатионированного цеолита гетерополикислотой (10% PW<sub>12</sub>-ГПК) наблюдаемая для Н-ЦШМ температура максимума десорбции в низкотемпературной области смещается с 125 на 150°С, а вместо одного максимума десорбции при 545°С в высокотемпературной области образуются 3 максимума температур при 740, 610 и 150 °С. В свою очередь, адсорбированный на каталитической системе 10%Н-СК/НЦШМ аммиак десорбируется в виде 4 пиков при 455, 375, 290 и 115 °С.

Общепринято, что в интервале температур 323–473К (50–200 °С) идет десорбция аммиака со слабых кислотных центров, а в интервале 473–573К

(200–300 °С) средних и выше 573К (300 °С) – с наиболее сильных кислотных центров. Исходя из этого, спектры ТПД приготовленных катализаторов условно разделены по трем интервалам температур и по ним определены количество и сила кислотных центров. Полученные результаты свидетельствуют, что на катализаторе Н-ЦШМ присутствуют слабые и сильные по силе льюисовские кислотные центры (Л.к.ц.). На поверхности каталитической системы Н-ССК/НЦШМ наблюдается появление значительного количества средних по силе кислотных центров и заметный рост сильных Л.к.ц.. Нанесение на поверхность декатионированного образца природного цеолита частиц  $PW_{12}$ -ГПК/НЦШМ приводит к увеличению содержания только сильных по силе Л.к.ц.. Пропитка суперкислоты в декатионированный цеолит увеличивает доступность его сильных Л.к.ц. для взаимодействующих компонентов реакции.

Величины суммарного количества десорбированного аммиака с поверхностей Н-СК/НЦШМ, Н-ЦШМ, Н-ССК/НЦШМ и  $PW_{12}$ -ГПК/НЦШМ, которые составляют  $8,53 \cdot 10^{-4}$ ;  $8,21 \cdot 10^{-4}$ ;  $7,41 \cdot 10^{-4}$  и  $5,84 \cdot 10^{-4}$  моль/г катализатора соответственно, указывают на увеличение прочности связи аммиака с поверхностью природного цеолита в указанной последовательности его модифицирования.

Результаты исследования по определению бренстедовских кислотных центров на поверхности каталитических систем, полученных при их тестировании с использованием последовательной адсорбции СО при 77К на ИК-Фурье спектрометре, представлены в таблице 2. При адсорбции СО на каталитических системах наблюдается сдвиг валентных колебаний ОН-группы ( $\Delta\nu_{OH}$ ,  $cm^{-1}$ ), чем больше сдвиг, тем сильнее Б.к.ц.

Таблица 2 – Бренстедовские кислотные центры и их концентрация на поверхности каталитических систем

Каталитические системы	Б.к.ц. I		Б.к.ц. II		Б.к.ц. III	
	$\Delta\nu_{OH}$ , $cm^{-1}$	C, мк-моль/г	$\Delta\nu_{OH}$ , $cm^{-1}$	C, мк-моль/г	$\Delta\nu_{OH}$ , $cm^{-1}$	C, мк-моль/г
Н-ЦШМ	340	4	280	20	225	45
Н-ССК/НЦШМ	340	1	310	15	235	35
$PW_{12}$ -ГПК/НЦШМ	340	4	320	6	220	30

На каталитических системах наблюдаются 3 вида кислотных центров, различающиеся по силе и концентрации, которая определяется по величине и интенсивности сдвига. Бренстедовские центры первого типа (сильные кислотные центры) обнаруживаются на 10 %  $PW_{12}$ -ГПК/НЦШМ и Н-ЦШМ, а на Н-ССК/НЦШМ концентрация бренстедовских кислотных центров в 4 раза ниже. Бренстедовские центры второго типа на 10 %  $PW_{12}$ -ГПК/НЦШМ по величине сдвига сильнее, чем на других каталитических системах, хотя их концентрация меньше. Кислотных центров третьего типа на каталити-

ческих системах, примерно одинаковое количество, но они, очевидно, не определяют активность при превращениях углеводов. Общая концентрация сильных кислотных центров на 10 % PW<sub>12</sub>-ГПК/НЦШМ с суммой сдвигов 340 и 320 см<sup>-1</sup> выше, чем на других каталитических системах.

Новые каталитические системы, созданные путем модифицирования природного цеолита, с успехом были использованы при переработке высокопарафинистого нефтяного сырья в длинноцепные  $\alpha$ -олефины.

Следует отметить, что самой трудной стадией переработки парафинов является перевод относительно инертной молекулы парафина в более реакционноспособные олефины. Как известно, при переработке парафинов крекингом образуются теоретически 50 % олефинов и 50 % алканов, которые могут находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Результаты переработки парафина в длинноцепочные альфа-олефины на разработанных каталитических системах на основе модифицированных образцов природного цеолита при оптимальных температурах процессов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Переработка парафинов на каталитических системах на основе природного цеолита в проточной системе при оптимальных температурах процессов

Каталитическая система	Характеристики катализаторов		Т, °С	Состав продуктов реакции, % масс.				Конверсия, %	Селективность, %
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>w</sub> , м <sup>2</sup> /г		жидк. прод.	газы	углерод	парафин		
Н-ЦШМ	23,6	59,3	570	30,9	65,8	3,3	–	96,8	31,9
10% Н-ССК/НЦШМ	19,4	100,7	540	31,9	25,0	1,5	41,6	58,4	56,0
10% PW <sub>12</sub> -ГПК/НЦШМ	23,6	257,0	525	34,2	50,8	3,6	11,28	88,7	38,5
10%Н-СК/НЦШМ	–	–	540	38,1	23,7	2,8	35,4	64,6	58,9

Табличные данные показывают, что изученные каталитические системы, которые получены путем модифицирования образцов природного цеолита различными по природе кислотами, проявляют каталитическую активность при крекинге парафина. На декатионированном минеральной кислотой образце природного цеолита, Н-ЦШМ, величина выхода жидких продуктов составляет 30,9% при 570 °С, при этом конверсия исходного сырья – 96,8%, селективность – 31,9%. Модифицирование природного цеолита сочетанием минеральной и органической кислот способствует увеличению селективности процесса крекинга парафина по жидкому продукту (56%). В присутствии каталитической системы Н-СК/НЦШМ также достигается приемлемая величина селективности (58,9%) при конверсии парафина(64,6%). При крекинге парафина на Н-СК/НЦШМ и PW<sub>12</sub>-ГПК/НЦШМ выход жидких продуктов гораздо выше, чем на других каталитических системах (34,2 и 38,1% соответственно). В тоже время, на каталитической системе PW<sub>12</sub>-ГПК/НЦШМ конверсия парафина выше

(88,7%), чем на Н-СК/НЦШМ (64,6%), а также на нем наибольший выход жидких продуктов наблюдается при более низкой температуре процесса (525°C). Сопоставление данных таблиц 1–3 свидетельствует о том, что на поверхностях каталитических систем содержание Л.к.ц. и Б.к.ц. изменяется с изменением температуры процесса и влияет на их крекирующие активности. С этой позиции, очевидно, что на поверхности 10 %  $PW_{12}$ -ГПК/НЦШМ, при указанной температуре процесса крекинга, сильные кислотные центры больше, чем у других каталитических систем, соответственно, его крекирующая активность в сравнении с ними заметно возрастает.

В составе жидких продуктов основным компонентом являются  $\alpha$ -олефины. Так, в жидком продукте, полученном при переработке парафина, в частности, в присутствии каталитической системы  $PW_{12}$ -ГПК/НЦШМ при 525°C количество линейных  $\alpha$ -олефинов составляло около 40%, а количество  $\alpha$ -олефинов изостроения – около 30%. Среди линейных  $\alpha$ -олефинов преобладают олефины  $C_7 - C_{14}$ , на долю которых приходится более 50%. Содержание олефинов  $C_{15} - C_{24}$  доходит до 14,0%. Такая же картина наблюдается с олефинами  $C_{25} - C_{34}$  (около 10 %).

В составе жидких продуктов присутствуют также изопарафины, нафтеновые углеводороды, ароматические углеводороды, наличие которых свидетельствует о протекании, на каталитической системе, наряду с крекингом, процессов изомеризации, циклизации и ароматизации.

Необходимо отметить, что увеличение кислотности каталитических систем и рост каталитической активности в реакциях крекинга парафинов коррелируются с высокими значениями содержания силикатного модуля ( $SiO_2/Al_2O_3$ ) модифицированных образцов цеолита.

Повышение соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  приводит не только к расширению спектра кислотных центров, но и к увеличению общей поверхности катализаторов. Известно, что общая поверхность исходного природного цеолита Шанканайского месторождения не высокая и находится в пределах 9,8–22,1 м<sup>2</sup>/г. При декатионировании или модифицировании минеральной кислотой поверхность увеличивается до 59,3 м<sup>2</sup>/г, модифицирование ГПК увеличивает поверхность катализатора до 257 м<sup>2</sup>/г [9].

**Заключение.** В результате изучения кислотности поверхностей синтезированных каталитических систем методом ТПД аммиака установлено, что модифицирование активированного образца природного цеолита, в случае с сульфосалициловой кислотой Н-ССК, приводит к смещению температуры десорбции аммиака в область высоких температур, а в случае с гетерополикислотой  $PW_{12}$ -ГПК – к удалению средних и образованию преимущественно сильных по силе льюисовских кислотных центров. Использование гетерополикислот в качестве модификаторов дополнительно ведет к образованию наноструктур, которые, в свою очередь, приводят к резкому росту удельных поверхностей модифицированных ими образцов природного цеолита [15].

Показано, что модифицирование декатионированного образца природного цеолита трихлорметансульфоновой суперкислотой Н-СК также увели-

чивает содержание сильных Л.к.ц. Видимо, в результате взаимодействия адсорбированной суперкислоты с поверхностными ОН-группами природного цеолита на его поверхности образуются дополнительные, более сильные активные функциональные центры  $-SO_3H$ .

В результате тестирования на ИК-Фурье спектрометре с использованием последовательной адсорбции  $CO$  установлено, что в ряду 10 % Н-ССК/НЦШМ – Н-ЦШМ – 10 %  $PW_{12}$ -ГПК/НЦШМ, возрастает концентрация сильных брэнстедовских кислотных центров в несколько раз. Эти результаты исследования кислотности поверхности вышеуказанных систем с применением ИКС согласуются с данными, полученными методом ТПД  $NH_3$ .

Установлено, что увеличение содержания сильных кислотных центров на поверхности каталитических систем в ряду Н-ЦШМ – 10 % Н-ССК/НЦШМ – 10 %  $PW_{12}$ -ГПК/НЦШМ – 10 % Н-СК/НЦШМ способствует росту их каталитической активности в реакциях крекинга парафинов в длиноцепочные альфа-олефины.

Таким образом, на крекирующие активности разработанных каталитических систем, кроме условий процесса и способа модифицирования, оказывает влияние природа модификатора, от которого зависит состояние кислотных центров и активность образца природного цеолита при превращении разнообразного углеводородного сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Брагинский. О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – Москва: Наука, 2003. – 556 с.
- [2] Цветков О.Н. Поли- $\alpha$ -олефиновые масла: химия, технология и применение. – Москва: Техника, 2006. – 197 с.
- [3] Котов С.В., Моисеев И.К., Шабанова А.В. Олигомеры олефинов: способы получения и применение в качестве компонентов топлив и масел // Нефтехимия. 43. – 2003. – № 5. – С. 323-333.
- [4] Пат. США № 4911823. Процесс крекинга парафинистого сырья в присутствии цеолита бетта / Mobil Oil Corp. – Оpubл. 27.05.1990.
- [5] Пат. 6124513 США. Получение и использование этилен- $\alpha$ -олефиновых полимеров / Pennroil-Quaker State lo., Neillam I. Chiu I- Ching Chien James C. W. – Оpubл. 26.09.2000.
- [6] Пат. 7198711 США, Каталитический крекинг с использованием катализаторов на основе МСМ-68 / ExxonMobil Research and Engineering Co., Chester Arthur, Green Larry Arthur, Dhingra Sandeep Singh, Mason Timothy, Timken Hye Kyung Cho. – Оpubл. 03.04.2007
- [7] Пат. 2287552 Россия. Способ получения полиолефиновых основ синтетических масел / Матковский П.Е., Алдошкин С.М., Троицкий В.Н., Старцева Г.П., Савченко В.И., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г. Ильясов Г.П. – Оpubл. 20.11.2006.
- [8] Пат. США № 4911823. Процесс крекинга парафинистого сырья в присутствии цеолита бетта / Mobil Oil Corp. – Оpubл. 27.05.1990.
- [9] Kadirbekov Kairat, Zhabakin Dauren, Kadirbekov Almaz, Imanbekov Kylysh, Kazaryan M., Godymchuk A. and Rieznicchenko L. Influence of acid activation on the physicochemical properties of natural zeolite in developing a catalyst for cracking of hydrocarbons. Journal: MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 96. – P. 00002 (DOI: 10.1051/mateconf/20179600002)

[10] Kadirbekov Kairat A., Zhambakin Dauren K., Kadirbekov Almaz K., Imanbekov Kylysh I. An influence of modifying acids on clinoptilolite composition and structure // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 54, 5. – 2019. – P. 999-1008.

[11] Кожевников И.В. Успехи в области катализа гетерополисоединениями // Усп. хим. – 1987. – Т. 56, № 11. – С. 1875-1896.

[12] Мисоно М. Катализ гетерополикислотами // Кагаку Кемистри (Япония). – 1982. – Т. 38, № 4. – С. 305-307.

[13] Wang Y-ry, Wang J. Приготовление, характеристика и каталитические свойства гетерополярной кислоты, пропитавшей ультростабильный Y- цеолит // Petrochem. Technol. – 2003. –Т. 32, № 6. – С. 453-457.

[14] Паукштис Е.А. ИК-спектроскопия в гетерогенном катализе. – Новосибирск: Наука, 1992.

[15] Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhakirova N.K., Sassykova L.R., Kadirbekov K.A., Auba-kirov Y.A., Zhumakanova A.S., Nalibayeva A.M. Synthesis and Study of Catalysts of Cracking on the Basis of Heteropolyacids // Orient J Chem 2017; 33(6). Available from: <http://www.orientjchem.org/?p=40947>.

## REFERENCES

[1] Braginskiy O.B. Mirovaya neftekhimicheskaya promyshlennost'. Moskva: Nauka, 2003. 556 p.

[2] Tsvetkov O.N. Poli-a-olefinovyye masla: khimiya, tekhnologiya i primeneniye. Moskva: Tekhnika, 2006. 197 p.

[3] Kotov S.V., Moiseyev I.K., Shabanova A.V. Oligomery olefinov: sposoby polucheniya i primeneniye v kachestve komponentov topliv i masel // Neftekhimiya. 43. 2003. № 5. P. 323-333.

[4] Pat. SSHA № 4911823. Protseess krekinga parafinistogo syr'ya v prisutstvii tseolita betta / Mobil Oil Corp. Opubl. 27.05.1990.

[5] Pat. 6124513 SSHA. Polucheniye i ispol'zovaniye etilen- $\alpha$ - olefinovykh polimerov / Pennroil-Quaker State lo., Heillam I. Chiu I- Chinq Chien James C. W. Opubl. 26.09.2000.

[6] Pat. 7198711 SSHA, Kataliticheskiy kreking s ispol'zovaniyem katalizatorov na osnove MSM-68 / ExxonMobil Research and Engineering Co., Chester Arthur, Green Larry Arthur, Dhingra Sandeep Singh, Mason Timothy, Timken Hye Kyung Cho. Opubl. 03.04.2007.

[7] Pat. 2287552 Rossiya. Sposob polucheniya poliolefinovykh osnov sinteticheskikh masel / Matkovskiy P.Ye., Aldoshkin S.M., Troitskiy V.N., Startseva G.P., Savchenko V.I., Demidov M.A., Shamsutdinov V.G. Il'yasov G.P. Opubl. 20.11.2006.

[8] Pat. SSHA № 4911823. Protseess krekinga parafinistogo syr'ya v prisutstvii tseolita betta. / Mobil Oil Corp. Opubl. 27.05.1990.

[9] Kadirbekov Kairat, Zhambakin Dauren, Kadirbekov Almaz, Imanbekov Kylysh, Kazaryan M., Godymchuk A. and Rieznicenko L. Influence of acid activation on the physicochemical properties of natural zeolite in developing a catalyst for cracking of hydrocarbons // Journal: MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 96. P. 00002 (DOI: 10.1051/mateconf/20179600002).

[10] Kadirbekov Kairat A., Zhambakin Dauren K., Kadirbekov Almaz K., Imanbekov Kylysh I. An influence of modifying acids on clinoptilolite composition and structure // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 54, 5. 2019. P. 999-1008.

[11] Kozhevnikov I.V. Uspekhi v oblasti kataliza geteropolisoyedineniyami // Usp. khim. 1987. Vol. 56, № 11. P. 1875-1896.

[12] Misono M. Kataliz geteropolikislotami. Kagaku Kemistri (Yaponiya) 1982. Vol. 38, № 4. P. 305-307.

[13] Wang Y-ry, Wang J. Prigotovleniye, kharakteristika i kataliticheskiye svoystva geteropolyarnoy kisloty, propitavshy ul'trostabil'nyy Y- tseolit // Petrochem. Technol. 2003. Vol. 32, № 6. P. 453-457.

[14] Paukshtis Ye.A. ИК-спектроскопия в гетерогенном катализе. Новосибирск: Наука, 1992.

[15] Tashmukhambetova Zh.Kh., Zhakirova N.K., Sassykova L.R., Kadirbekov K.A., Auba-kirov Y.A., Zhumakanova A.S., Nalibayeva A.M. Synthesis and Study of Catalysts of Cracking on the Basis of Heteropolyacids // Orient J Chem 2017; 33(6). Available from: <http://www.orientjchem.org/?p=40947>

## Резюме

*К. А. Кадирбеков, М. Молдабаев, А. К. Кадирбеков,  
Қ. И. Иманбеков, А. Батырбаева, А. Жеңісбек*

### ЖОҒАРЫ ПАРАФИНДІ МҰНАЙ ШИКІЗАТЫН ҰЗЫН ТІЗБЕКТІ АЛЬФА-ОЛЕФИНДЕРГЕ ҚАЙТА ӨНДЕУ КЕЗІНДЕ ТАБИҒИ ЦЕОЛИТТІҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІНЕ ТҮРЛЕНДІРЕТІН ҚЫШҚЫЛДАР ТАБИҒАТЫНЫҢ ӘСЕРІ

Аммиактың термопрограммаланған десорбциясы мен ИКС-тағы СО-ның тізбекті адсорбциялану әдістерін қолдана отырып, табиғаты әртүрлі қышқылдармен модификацияланған табиғи цеолит үлгілерінің қышқылдық сипаттамаларын зерттелді. Минералды қышқылмен, сонымен қатар минералды қышқылды органикалық, гетерополикқышқылмен және суперқышқылмен сатылап модифицирлеу табиғи цеолит үлгілерінің бетіндегі Льюис пен Брønстед қышқылды орталықтарының саны мен күшінің едәуір артуына әкеледі. Н-ЦШМ – 10 % Н-ССК/НЦШМ – 10 % PW<sub>12</sub>-ГПК/НЦШМ – 10 % Н-СК/НЦШМ қатарындағы каталитикалық жүйелер бетіндегі күшті қышқылдың орталықтардың көбеюі парафиндердің ұзақ тізбекті альфа-олефиндерге айналу реакцияларында олардың каталитикалық белсенділігінің өсуіне ықпал етеді.

**Түйін сөздер:** аммиактың жылу десорбциясы, ИК спектроскопия, қышқыл орталықтары, табиғи цеолит, модификация, гетерополикқышқыл, супер қышқыл, парафин, крекинг, α-олефиндер.

## Summary

*K. A. Kadirbekov, M. Moldabaev, A. K. Kadirbekov,  
Q. I. Imanbekov, A. Zheisisbek, A. Batyrbaeva*

### INFLUENCE OF NATURE OF MODIFIING ACIDS ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF NATURAL ZEOLITE IN THE PROCESSING OF HIGH-PARAFFIN OIL RAW IN LONG-CHAINED ELPH-OLEFINS

Using the methods of thermoprogrammed desorption of ammonia and IR-Spectroscopy using sequential adsorption of CO, we studied the acid characteristics of samples of natural zeolite modified with various in nature acids. Modifications of mineral, as well as a combination of mineral acid with organic, heteropoly acid and superacid lead to a significant increase in the number and strength of Lewis and Brønsted acid centers on the surfaces of natural zeolite samples. Increases in the content of strong acid sites on the surface of catalytic systems in the series H-ZSHM – 10% H-SSA/HZSHM – 10% PW<sub>12</sub>-HPA/HZSHM – 10% H-SA/HZSHM contribute to the growth of their catalytic activity in the reactions of cracking paraffins into long chain alpha olefins.

**Key words:** ammonia thermal desorption, IR-spectroscopy, acid centers, natural zeolite (H-ZSHM), modification, heteropoly acid, super acid, paraffin, cracking, α-olefins.

Л. СОЛИЕВ, М. Т. ЖУМАЕВ

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,  
Душанбе, Таджикистан.

## ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

**Аннотация.** Обсуждены результаты определения возможных фазовых равновесий на геометрических образах пятикомпонентной взаимной водно-солевой системе из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов натрия и кальция при 25 °С последующим построением её диаграммы фазового комплекса. Закономерности, определяющие строение фазового комплекса данной системы, нужны как для получения научных данных, используемых в виде справочного материала и для того, чтобы создавать оптимальные условия утилизации жидких отходов промышленного производства алюминия, содержащих сульфатные, карбонатные и гидрокарбонатные соли натрия и кальция. Установлено, что для исследуемой системы при 25°C характерно наличие 28 дивариантных полей двунасыщения, 28 моновариантных кривых тринасыщения и 11 нонвариантных точек четырехнасыщения. На основе полученных данных впервые построена диаграмма фазового комплекса исследуемой системы при 25°C.

**Ключевые слова:** метод трансляции, фазовый комплекс, система, компоненты, диаграмма, геометрические образы, нонвариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля.

**Введение.** Закономерности фазовых равновесий в системе  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  представляют не только научный интерес, но и необходимы для создания оптимальных условий галургической переработки природного минерального сырья и промышленных отходов, содержащих сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты натрия и кальция. Как показывает анализ [1] эта система при 25°C никем не исследовалась. Ранее [2, 3] методом трансляции она была исследована нами при температуре 0 и 50°C.

### МЕТОДЫ

Фазовые равновесия в системе  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при 25°C исследованы методом трансляции [4, 5], который вытекает из принципа совместимости элементов строения  $n$  и  $n+1$  компонентных систем в одной диаграмме [6, 7]. Согласно методу трансляции, добавление последующего компонента в  $n$ -компонентную систему и перехода ее в  $n+1$  компонентное состояние сопровождается трансформацией геометрических образов  $n$ -компонентной системы. Трансформированные геометрические образы транслируются на уровне  $n+1$  компонентного состава и согласно своим топологическим свойствам и по правилам фаз Гиббса они формируют геометрические образы (поля, кривые, точки)  $n+1$  компонентной системы.



Более подробно применение метода трансляции для прогнозирования и построения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем рассмотрено в работе [4]. Ранее [8,9] этим методом были исследованы и другие многокомпонентные системы.

Пятикомпонентная система  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  включает следующие четырёхкомпонентные системы:  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Фазовые равновесия неинвариантных точек в этих четырёхкомпонентных системах частично определены методом растворимости [1, 10] и полностью методом трансляции [11-15]. Неинвариантные точки четырёхкомпонентных систем с характерными для них равновесными твёрдыми фазами, скомпонованы в таблице 1. Они использованы нами для прогнозирования фазовых равновесий и построения фазового комплекса исследуемой системы методом трансляции.

Таблица 1 — Фазовый состав осадков неинвариантных точек системы  $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава

Неинвариантные точки	Равновесие твёрдые фазы	Неинвариантные точки	Равновесие твёрдые фазы
Система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$		Система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	
$E_1^4$	Мб + Нх + Тр	$E_7^4$	Гб + Мб + С · 10
$E_2^4$	Мб + Тр + С · 10	$E_8^4$	Гб + Гл + С · 10
Система $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$		$E_9^4$	Гб + Гп + Сц
$E_3^4$	Гб + Мб + Нх	$E_{10}^4$	Гб + Гл + Сц
$E_4^4$	Гб + Нх + СаГ	Система $\text{Na,Ca//CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$	
$E_5^4$	Гб + Гп + СаГ	$E_{11}^4$	Гл + Тр + С · 10
Система $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$		$E_{12}^4$	Гл + Сц + СаГ
$E_6^4$	Гп + Сц + СаГ	$E_{13}^4$	Нх + Тр + СаГ
		$E_{14}^4$	Гл + Тр + СаГ

В таблице 1 и далее  $E$  обозначает неинвариантную точку, где верхний индекс указывает на её кратность (компонентность системы), а нижний индекс – на её порядковый номер. Приняты следующие условные обозначения твердых фаз: Мб – мирабилит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; СаГ – кальций гидрокарбонат  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ ; Гб – глауберит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ ; Гп – гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Нх – нахколит  $\text{NaHCO}_3$ ; Тр – трона  $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Гл – гейлюссит  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; Сц – кальцит  $\text{CaCO}_3$ ; С · 10 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе данных таблицы 1 построена диаграмма фазовых равновесий (фазовый комплекс) системы  $\text{Na,Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне четырехкомпонентного состава, солевая часть которой в виде «развертки» четырехгранной призмы, приведена на рисунке 1.

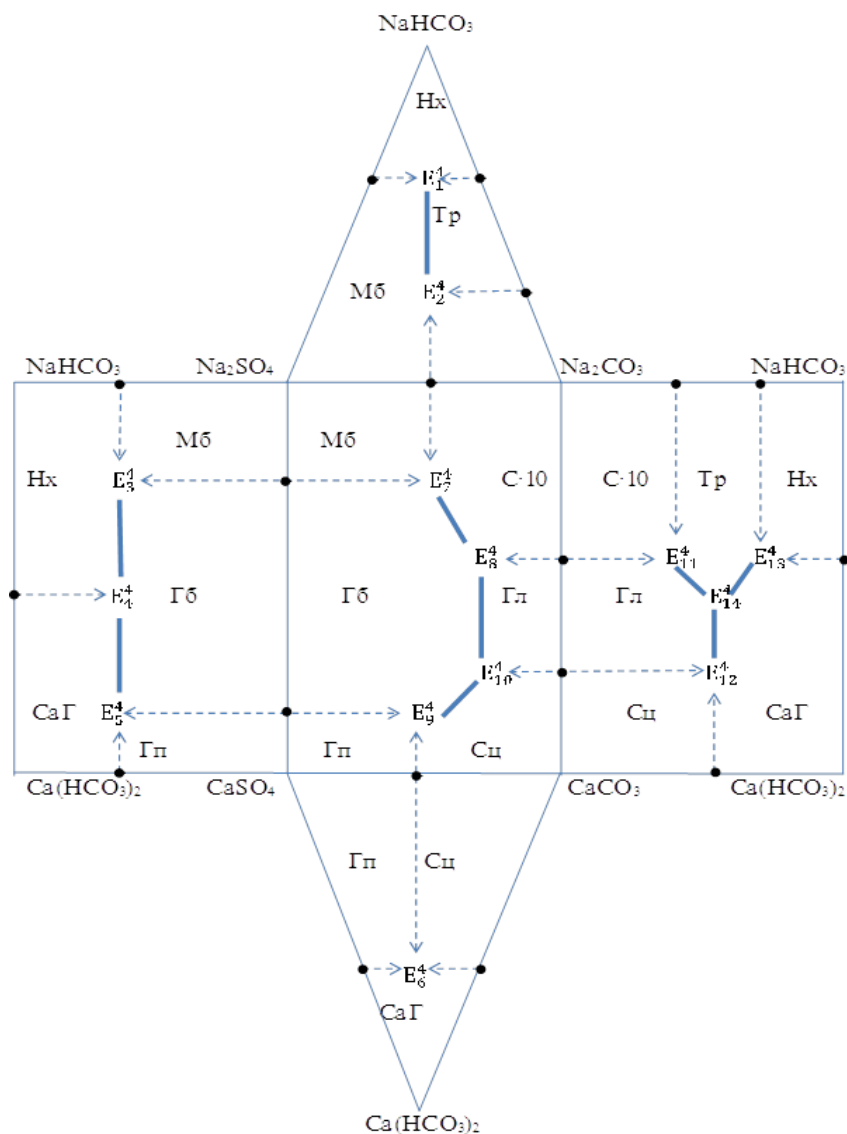


Рисунок 1 – «Развёртка» солевой части диаграммы фазовых равновесий системы  $\text{Na,Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне четырехкомпонентного состава

После ее унификации (объединения идентичных полей кристаллизации разноименных четырехкомпонентных систем) получим схематическую диаграмму [16] фазовых равновесия системы  $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне четырехкомпонентного состава, которая представлена на рисунке 2.

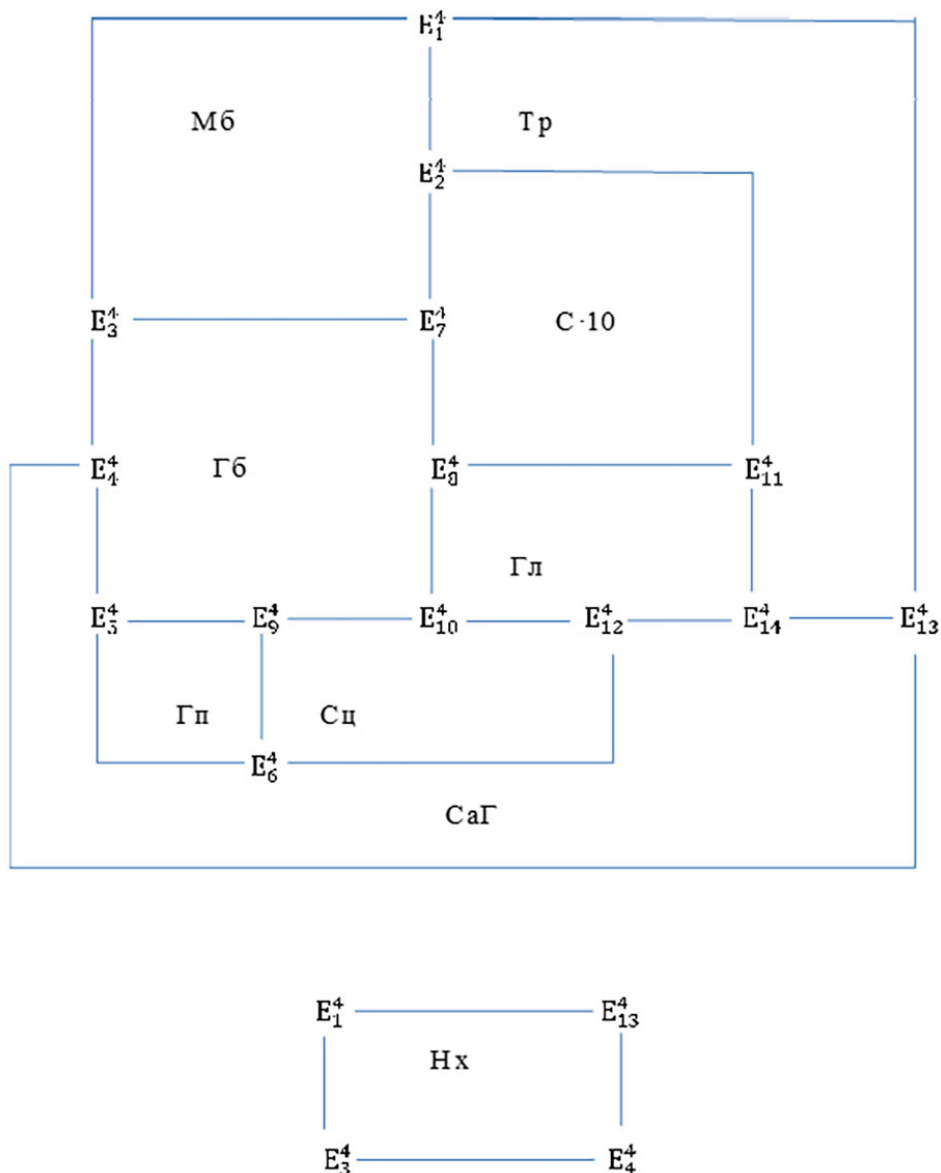
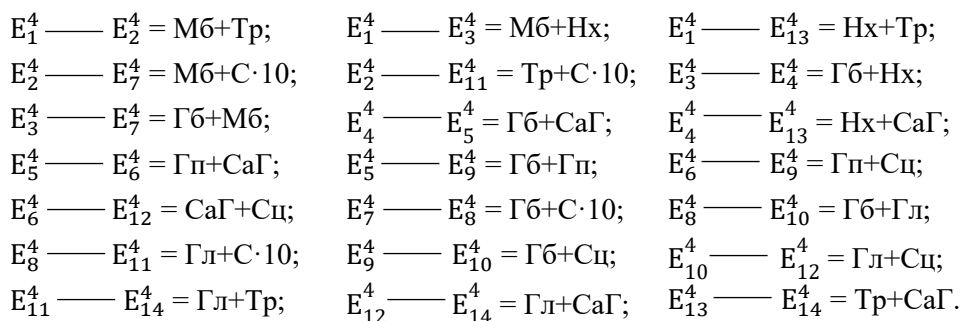
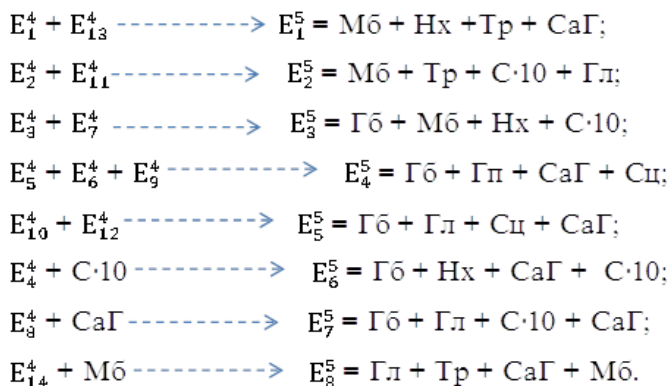


Рисунок 2 – Схематическая диаграмма фазовых равновесий (фазовый комплекс) системы  $\text{Na, Ca//SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне четырехкомпонентного состава, построенная методом трансляции

Диаграмма содержит геометрические образы (нонвариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля) исследуемой системы и характерные им равновесные твердые фазы на уровне четырехкомпонентного состава. Фазовый состав осадков четверных нонвариантных точек приведен в таблице 1, а дивариантных полей указан на рисунке. Фазовый состав осадков моновариантных кривых, проходящих между четверными нонвариантными точками, таков:



«Сквозная» и «односторонняя» трансляция [4] нонвариантных точек уровня четырёхкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного состава приводит к образованию следующих пятерных нонвариантных точек:



Построенная на основании полученных данных диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{Na,Ca//SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне пятикомпонентного состава показывает, что поля кристаллизации, образованные при трансляции моновариантных кривых уровня четырехкомпонентного состава, с характерными для них равновесными твердыми фазами:  $\text{Мб} + \text{Нх}$ ;  $\text{Мб} + \text{С} \cdot 10$ ;  $\text{Нх} + \text{СаГ}$ ;  $\text{Гл} + \text{С} \cdot 10$  и  $\text{Гл} + \text{СаГ}$ , не замкнуты. Для их замыкания методом «промежуточной» трансляции [4] находили следующие пятерные нонвариантные точки с равновесными твердыми фазами:  $E_9^5 = \text{Мб} + \text{Нх} + \text{СаГ} + \text{С} \cdot 10$ ;  $E_{10}^5 = \text{Мб} + \text{С} \cdot 10 + \text{Гл} + \text{Нх}$ ;  $E_{11}^5 = \text{Гл} + \text{С} \cdot 10 + \text{СаГ} + \text{Мб}$ .

Совмещенная диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{Na, Ca}/\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  на уровнях четырёх-пятикомпонентного составов при  $25^\circ\text{C}$ , построенная с учетом всех типов трансляции, приведена на рисунке 3.

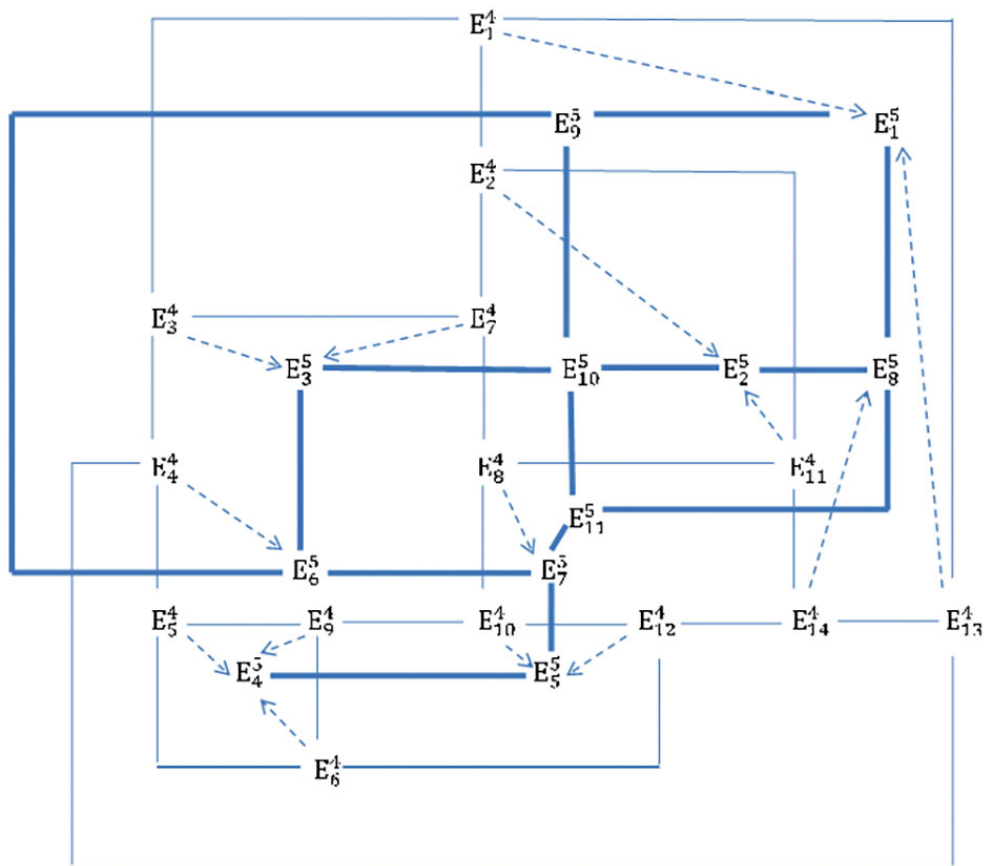


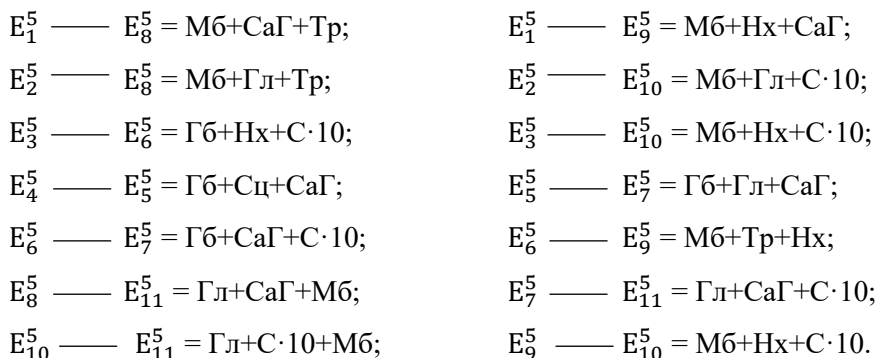
Рисунок 3 — Совмещенная диаграмма фазовых равновесий (фазовый комплекс) системы  $\text{Na, Ca}/\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  на уровне четырёх-пятикомпонентного составов, построенная методом трансляции

На рисунке 3 тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава. Равновесные твёрдые фазы, характерные для этих кривых, приведены выше.

Пунктирные линии со стрелками обозначают моновариантные кривые уровня пятикомпонентного состава. Они образованы в результате трансляции четверных невариантных точек на уровень пятикомпонентного состава и поэтому равновесные твёрдые фазы, характеризующие эти моновариантные кривые, идентичны равновесным твёрдым фазам невариантных точек

соответствующих четверных систем. Стрелки на этих кривых указывают на направления трансляции.

Полужирные линии также обозначают моновариантные кривые уровня пятикомпонентного состава. Они проходят между пятерными неинвариантными точками и характеризуются следующим фазовым составом осадков:



В таблице 2 приведены равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25<sup>0</sup>C. Из 25 дивариантных полей, характерных для исследованной системы при 25<sup>0</sup>C, 21 поле образовано в результате трансляции моновариантных кривых уровня четырёхкомпонентного состава на уровень пятикомпонентного, четыре поле, с равновесными твёрдыми фазами Гл+Мб, Мб+СаГ, С·10+СаГ и Нх+С·10, образованы как результат оконтуривания поверхности системы пятерными неинвариантными точками и проходящими между ними моновариантными кривыми.

Таблица 2 – Равновесные твёрдые фазы и контуры дивариантных полей системы Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25<sup>0</sup>C

Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рисунок 3)	Равновесные твёрдые фазы полей	Контур полей на диаграмме (рисунок 3)
1	2	3	4
Мб+Тр	$E_1^4 \text{ ---} \rightarrow E_1^5 \text{ — } E_8^5$ $E_2^4 \text{ - - - - -} \rightarrow E_2^5$	Гб+СаГ	$E_4^4 \text{ ---} \rightarrow E_6^5 \text{ — } E_7^5$ $E_5^4 \text{ - - - - -} \rightarrow E_4^5 \text{ — } E_5^5$
Мб+Нх	$E_1^4 \text{ ---} \rightarrow E_1^5 \text{ — } E_9^5$ $E_3^4 \text{ - - - - -} \rightarrow E_3^5 \text{ — } E_{10}^5$	Нх+СаГ	$E_4^4 \text{ ---} \rightarrow E_6^5 \text{ — } E_9^5$ $E_{13}^4 \text{ - - - - -} \rightarrow E_1^5$
Нх+Тр	$E_1^4 \text{ - - - - -} \rightarrow E_1^5$ $E_{13}^4 \text{ - - - - -} \rightarrow E_1^5$	Гл+СаГ	$E_5^4 \text{ - - - - -} \rightarrow E_4^5$ $E_6^4 \text{ - - - - -} \rightarrow E_4^5$

<i>Продолжение таблицы 2</i>			
1	2	3	4
Мб+С·10	$E_2^4 \dashrightarrow E_2^5 \text{ — } E_9^5$ $E_7^4 \dashrightarrow E_3^5$	Гб+Гп	$E_5^4 \dashrightarrow E_4^5$ $E_9^4 \dashrightarrow E_4^5$
Тр+С·10	$E_2^4 \dashrightarrow E_2^5$ $E_{11}^4 \dashrightarrow E_2^5$	Гп+Сц	$E_6^4 \dashrightarrow E_4^5$ $E_9^4 \dashrightarrow E_4^5$
Гб+Нх	$E_3^4 \dashrightarrow E_3^5$ $E_4^4 \dashrightarrow E_6^5$	Сц+СаГ	$E_3^4 \dashrightarrow E_4^5$ $E_{12}^4 \dashrightarrow E_5^5$
Гб+Мб	$E_3^4 \dashrightarrow E_3^5$ $E_7^4 \dashrightarrow E_7^5$	Гб+С·10	$E_7^4 \dashrightarrow E_3^5 \text{ — } E_6^5$ $E_8^4 \dashrightarrow E_7^5$
Гб+Гл	$E_8^4 \dashrightarrow E_7^5$ $E_{10}^4 \dashrightarrow E_5^5$	Гл+Тр	$E_{11}^4 \dashrightarrow E_2^5$ $E_{14}^4 \dashrightarrow E_8^5$
Гл+С·10	$E_8^4 \dashrightarrow E_7^5 \text{ — } E_{11}^5$ $E_{11}^4 \dashrightarrow E_2^5 \text{ — } E_{10}^5$	Тр+СаГ	$E_{13}^4 \dashrightarrow E_1^5$ $E_{14}^4 \dashrightarrow E_8^5$
Гб+Сц	$E_9^4 \dashrightarrow E_4^5$ $E_{10}^4 \dashrightarrow E_5^5$	Гл+СаГ	$E_{12}^4 \dashrightarrow E_5^5 \text{ — } E_7^5$ $E_{14}^4 \dashrightarrow E_8^5 \text{ — } E_{11}^5$
Гл+Сц	$E_{10}^4 \dashrightarrow E_5^5$ $E_{12}^4 \dashrightarrow E_5^5$	Гл+Мб	$E_2^5 \text{ — } E_8^5$ $E_{10}^5 \text{ — } E_{11}^5$
Мб+СаГ	$E_2^5 \text{ — } E_8^5 \text{ — } E_1^5$ $E_{10}^5 \text{ — } E_9^5$	Нх+С·10	$E_6^5 \text{ — } E_9^5$ $E_3^5 \text{ — } E_{10}^5$
СаГ+С·10	$E_6^5 \text{ — } E_3^5 \text{ — } E_{10}^5$ $E_7^5 \text{ — } E_{11}^5$		

**Заключение.** Таким образом, установлено, что для системы Na, Ca//SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25<sup>0</sup>С на уровнях четырёхкомпонентного (А) и пятикомпонентного (Б) составов характерно наличие следующего количества геометрических образов:

Уровень компонентности	А	Б
Нонвариантные точки	14	11
Моновариантные кривые	21	28
Дивариантные поля	9	25

Уменьшение числа нонвариантных точек с 14 на уровне четырёхкомпонентного состава до 11 на уровне пятикомпонентного состава связано с взаимным сочетанием (математически) четверных нонвариантных точек, или взаимным пересечением (графически) моновариантных кривых, образованных при трансформации и последующей трансляцией этих четверных нонвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава и образованием пятерных нонвариантных точек. Увеличение числа моновариантных кривых с 21 на уровне четырёхкомпонентного состава до 28 на уровне пятикомпонентного связано с тем, что 14 из них образованы в результате трансляции четверных нонвариантных точек, а еще 14 проходят между пятерными нонвариантными точками. Увеличение числа дивариантных полей с 9 на уровне четырёхкомпонентного состава до 25 на уровне пятикомпонентного состава связано с тем, что 21 из них образованы при трансляции моновариантных кривых уровня четырёхкомпонентного состава и ещё 4 как результат оконтурования поверхности системы пятерными нонвариантными точками и проходящими между ними моновариантными кривыми.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – Т. II, кн. 1-2. – СПб.: Химиздат, 2004. – 1247 с.
- [2] Soliev L., Jumaev M.T. Phase equilibria in the Na,Ca/SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 0°C // *Chimica Techno Acta.* – 2019. – Vol. 6, № 1. – P. 24-30.
- [3] Soliev L., Jumaev M.T. Phase equilibrium of Na,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O systems at 50°C // *Applied solid state chemistry.* – 2018. – № 4(5). – P. 192-198.
- [4] Солиев Л. Деп. в ВИНТИ АН СССР 20.12.87г., № 8990-В 87.
- [5] Горощенко Я.Г., Солиев Л. // *Журн. неорган. химии.* – 1987. – Т. 32, № 7. – С. 1676.
- [6] Горощенко Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. – Киев: Наукова думка, 1978. – 490 с.
- [7] Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – Киев: Наукова думка, 1982. – 264 с.
- [8] Tursunbadalov Sh., Soliev L. Phase Equilibria in the quinary Na,K/SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 75°C // *Journal of Solution Chemistry.* – 2015. – Vol. 44, Issue 8. – P. 1626-1639.
- [9] Tursunbadalov Sh., Soliev L. Phase Equilibria in multicomponent water-salt system // *Journal of chemical engineering data.* – 2016. – Vol. 61, Issue 7. – P. 2209-2220.
- [10] Солиев Л., Джумаев М.Т., Тураев Р.О., Махмадов Х.Р. Растворимость системы Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 50°C // *Химический журнал Казахстана.* – 2017. – № 4(60). – С. 29-35.
- [11] Солиев Л., Джумаев М.Т., Нури В., Авлоев Ш.Х. Фазовые равновесия системы Na,Ca||SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25°C // *Вестник Тадж. нац. ун-та. Серия естественных наук.* – 2012. – № 1/3(85). – С. 221-224.
- [12] Солиев Л., Джумаев М.Т., Икбол Г., Низомов И. Фазовые равновесия в системе Na,Ca||CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25°C // *Доклады АН Республики Таджикистан.* – 2012. – Т. 55, № 3. – С. 220-224.



- [13] Усмонов М.Б. Фазовые равновесия и растворимость в системе Na,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 0 и 25<sup>0</sup>C: Автореф. дис. ... к.х.н. – Душанбе, 2015. – 24 с.
- [14] Валантино Н. Фазовые равновесия и растворимость в системе Na,Ca||SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 0 и 25<sup>0</sup>C: Автореф. дис. ... к.х.н. – Душанбе, 2016. – 25 с.
- [15] Гуломикбол Г. Фазовые равновесия и растворимость в системе Na,Ca||CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O при 0 и 25<sup>0</sup>C: Автореф. дис. ... к.х.н. – Душанбе, 2018. – 29 с.
- [16] Солиев Л. Схематические диаграммы фазовых равновесий многокомпонентных систем // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 5. – С. 1305.

## REFERENCES

- [1] Reference book of experimental data on solubility of the multicomponent water-salt systems. Vol. II, book 1-2. SPb.: Chimizdat, 2004. 1247 p.
- [2] Soliev L., Jumaev M.T. Phase equilibria in the Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 0<sup>0</sup>C // *Chimica Techno Acta*. 2019. Vol. 6, № 1. P. 24-30.
- [3] Soliev L., Jumaev M.T. Phase equilibrium of Na,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O systems at 50<sup>0</sup>C // *Applied solid state chemistry*. 2018. № 4(5). P. 192-198.
- [4] Soliev L. Dep. in SCREW up AS the USSR of 20.12.87, № 8990-B 87.
- [5] Goroshenko Ya.G., Soliev L. // *Russian Journal Inorganic Chemistry*. 1987. Vol. 32, № 7. P. 1676.
- [6] Goroshenko Ya.G. Physical and chemical analysis of the homogeneous and heterogeneous systems. Kyiv: Naukovadumka, 1978. 490 p.
- [7] Goroshenko Ya.G. Masscentrical method of image of the multicomponent systems. Kyiv: Naukovadumka, 1982. 264 p.
- [8] Tursunbadalov Sh., Soliev L. Phase Equilibria in the quinary Na,K<sub>2</sub>//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 75<sup>0</sup>C // *Journal of Solution Chemistry*. 2015. Vol. 44, Issue 8. P. 1626-1639.
- [9] Tursunbadalov Sh., Soliev L. Phase Equilibria in multicomponent water-salt system // *Journal of chemical engineering data*. 2016. Vol. 61, Issue 7. P. 2209-2220.
- [10] Soliev L., Jumaev M.T., Turaev R.O., Makhmadov Kh.R. Solubility of the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 50<sup>0</sup>C // *Chemical journal of Kazakhstan*. 2017. № 4(60). P. 29-35.
- [11] Soliev L., Jumaev M.T., Nuri V., Avloev Sh.H. Phase equilibrium of the system Na,Ca||SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at 25<sup>0</sup>C // An announcer is Tajik state university. Series of natural sciences. 2012. № 1/3(85). P. 221-224.
- [12] Soliev L., Jumaev M.T., Ikbol G., Nizomov I.M. Phase equilibrium in the system Na,Ca||CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at 25<sup>0</sup>C // *Lectures.Academies of Sciences of Republic of Tajikistan*. 2012. Vol. 55, № 3. P. 220-224.
- [13] Usmonov M.B. Phase equilibrium and solubility in the system Na,Ca||SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O at 0 and 25<sup>0</sup>C: Abstract of thesis of dissertation of Candidate of chemical sciences. Dushanbe, 2015. 24 p.
- [14] Valantino N. Phase equilibrium and solubility in the system Na,Ca||SO<sub>4</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O at 0 and 25<sup>0</sup>C: Abstract of thesis of dissertation of Candidate of chemical sciences. Dushanbe, 2016. 25 p.
- [15] Gulomiqbol G. Phase equilibrium and solubility in the system Na,Ca||CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>,F-H<sub>2</sub>O at 0 and 25<sup>0</sup>C: Abstract of thesis of dissertation of Candidate of chemical sciences. Dushanbe, 2018. 29 p.
- [16] Soliev L. Is the Schematic diagrams of phase balance of the multicomponent systems // *Russian Journal Inorganic Chemistry*. 1988. Vol. 33, № 5. P. 1305.

Резюме

*Л.Солиев, М.Т. Жұмаев*

NA,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ  
25<sup>0</sup>C ФАЗАЛЫҚ КОМПЛЕКСІ

Натрий және кальций сульфаттары, карбонаттары, гидрокарбонаттарынан тұратын бес компонентті өзара су-тұз жүйесінің 25<sup>0</sup>C ары қарай оның фазалық комплекстерінің диаграммаларын тұрғызу арқылы геометриялық үлгілері бойынша мүмкін болатын фазалық тепе-теңдіктерін анықтаудың нәтижелері талқыланады. Бұл жүйенің фазалық кешенінің құрылымын анықтайтын заңдылықтары, анықтамалық материал ретінде пайдаланылатын ғылыми мәліметтерді алу үшін және құрамында натрий мен кальцийдің сульфатты, карбонатты және бикарбонатты тұздары бар өнеркәсіптік алюминий өндірісінің сұйық қалдықтарын залалсыздандыру үшін оңтайлы жағдайлар жасау үшін де қажет. Зерттеліп жатқан жүйенің 25<sup>0</sup>C температурада 28 қаныққан екі диварианттық өрісі, 28 моновариантты үшқанығу қисықтары және 11 новариантты төртқанығу нүктелері бар екендігі анықталды. Алынған мәліметтер негізінде алдымен зерттелетін жүйенің 25<sup>0</sup> C температурада фазалық диаграммасы жасалды.

**Түйін сөздер:** трансляция әдісі, фазалық комплекс, жүйе, компоненттер, диаграмма, геометриялық үлгілер, инвариантты нүктелер, моновариантты қисықтар, дивариантты өрістер.

Summary

*L. Soliev, M. T. Jumaev*

PHASE COMPLEX SYSTEM  
Na,Ca//SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O AT 25<sup>0</sup>C

The article discusses the results of determining possible phase equilibria on geometric images of a five-component reciprocal water-salt system of sulfates, carbonates, sodium and calcium bicarbonates at 25 °C, followed by the construction of its phase complex diagram. The laws governing the structure of the phase complex of this system are needed both to obtain scientific data used as reference material, and also to create optimal conditions for the disposal of liquid wastes from industrial production of aluminum containing sulfate, carbonate and bicarbonate salts of sodium and calcium. It has been established that the system under study at 250 °C is characterized by the presence of 28 divariant bi-saturation fields, 28 monovariant trisaturation curves, and 11 invariant four-saturation points. Based on the obtained data, the phase complex diagram of the studied system at 250 °C was first constructed.

**Keywords:** translation method, phase complex, system, components, diagram, geometric images, invariant points, monovariant curves, divariant fields.

УДК 631.895:633.511

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

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

<sup>2</sup>ТОО «НПО «АнаЖер», Алматы, Казахстан

## АГРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ

**Аннотация.** Исследованы агрохимические и экономические характеристики применения магнийсодержащего фосфорного удобрения, обогащенного биопрепаратом на основе растительного экстракта *Juniperus*, борат калия в количестве 1,5 и 2,5 масс. % и органоминерального удобрения на основе магнийсодержащего фосфорного удобрения и биопрепарата, содержащего растительный экстракт семейства *Juniperus*, борат калия, полученных при массовом отношении 1:1. Изучение агрохимической эффективности проводили в вегетационных и полевых условиях.

Из полученных данных следует, что обогащенное биопрепаратом магнийсодержащее фосфорное удобрение и органоминеральное удобрение выгодно отличается от микроудобрения МЭРС марки Б. Они положительно влияют на рост и развитие растений и обеспечивают прибавку урожая хлопка-сырца 0,6-2,4 ц/га, позволяют получить доход за счет дополнительного урожая 9000 – 37 500 тенге/га, экономию за счет разницы цены 7500 – 11 625 тенге/га, способствуют после уборки урожая накоплению в почве дополнительно питательных N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O элементов на 5,5-20,8 мг/кг почвы и гумуса 0,05-0,1% (2,0-4,0 т/га).

**Ключевые слова:** магнийсодержащее фосфорное обогащенное и органоминеральное удобрение, микроудобрение МЭРС марки Б, вегетационный опыт, полевой опыт, урожайность, экономическая эффективность.

**Введение.** В последние годы встала проблема о том, что планета перенаселена, почвы перегружены, отмечается процесс деградации земельных угодий. Происходит сокращение гумуса за счет эрозии, засоления, затоплений, опустынивания и просто из-за снижения плодородия по причине постоянной эксплуатации почвы.

Эти проблемы актуальны для всех стран, в которых развито земледелие. Ситуация усугубляется тем, что земли постоянно испытывают недостаток удобрений. В среднем, почва получает всего лишь 10% от того количества минеральных веществ, которое ей необходимо, и 20% от нужного объема органических удобрений. Чрезмерное и просто нерациональное использование средств на минеральной основе, а также применение пестицидов, способствуют загрязнению почвы тяжелыми металлами. На многих участках отмечается деградация черноземов, уничтожение растительности и омертвление почв. Все это приводит не только к оскудению почв, но и к возникновению болезней и отравлений [1].

В связи со сложившейся экологической обстановкой в последнее время активно вводится использование удобрений, сочетающих в себе действие органических и минеральных веществ, но при этом исключаящих вредные для почвы добавки. Именно по этому принципу разрабатываются такие удобрения, которые лежат в основе органического земледелия, полностью безопасного для окружающей среды и здоровья человека.

Поиск и разработка средств с экологически чистой формулой – это одна из основных задач растениеводов. Основная тенденция – это отказ от минеральных удобрений и грамотное использование удобрений на органической основе. В эти средства вводятся специальные добавки, не содержащие тяжелых металлов. Эти добавки позволяют предотвратить утомление почвы и значительно снизить вероятность почвенного токсикоза. Кроме того, применение таких удобрений пролонгированного действия позволяет предупредить загрязнение почв вредными элементами, избежать накопления токсинов в растительной продукции, а также управлять ростом растений [2].

Современный рынок поражает разнообразием форм, названий и наполнения красочных упаковок и ёмкостей с удобрениями. Нам предлагают такое огромное количество разных препаратов, что, порою, можно запутаться в вопросе выбора того или иного удобрения. Обычно минеральные удобрения содержат только азот, фосфор и калий.

Магний наряду с фосфором и калием является необходимым питательным макроэлементом. Содержание магния в составе фосфорсодержащих удобрений позволяет повысить растворимость фосфорных солей и КПД их использования растением. Магний – важный микроэлемент, участвующий в выработке энергии растительным организмом. Когда магния недостаточно, страдает корневая система растения, но чтобы разработать правильную методику внесения удобрений, необходимо помнить и о калии. Дефицит магния отрицательно влияет на урожайность. Магний входит в состав хлорофилла, поэтому его роль в растении исключительна. Магний необходим также и другим организмам. Магний представляет определенную важность для дыхательного обмена, он катализирует целый ряд реакций образования богатых энергией фосфатных связей и их переноса. Так как обогащенные энергией фосфатные связи активно участвуют в различных синтезах, так без магния эти процессы обречены на невозможность самостоятельно проходить [3].

Нами разработано новое органоминеральное удобрение на основе магнийсодержащего фосфорного удобрения и биопрепарата, что в совокупности и дает наибольший результат в урожайности, повышение питательных элементов и гумуса. Актуальным является создание нового органоминерального удобрения и изучение его влияния на урожай хлопка-сырца, экономическую эффективность и на состав почвы в конце вегетации.

Целью работы является изучение агрохимических и экономических характеристик в вегетационных и полевых условиях:

– магнийсодержащего фосфорного удобрения (МСФУ), обогащенного биопрепаратом и содержащего растительный экстракт семейства *Juniperus* и борат калия в количестве 1,5 и 2,5 масс.%;

– нового органоминерального удобрения (ОМУ), полученного на основе МСФУ и биопрепарата, содержащего растительный экстракт семейства *Juniperus* и борат калия, при массовом отношении 1:1.

Удобрения использовались в качестве материала для предпосевной обработки семян и растений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В 2016-2018 гг. были заложены вегетационный и полевой опыты по определению агрохимической и экономической эффективности органоминеральных удобрений на основе магнийсодержащего фосфорного удобрения биопрепарата. Биопрепарат представляет собой растительный экстракт семейства *Juniperus* и борат калия. Исследования проведены на опытном участке ТОО «Хазрат Али Акбар» в Мактааральском районе ЮКО на хлопчатнике в сравнении с микроудобрением МЭРС марки Б.

Вегетационный опыт четырехкратной повторности был заложен в вегетационных сосудах, содержащих 20-22 кг воздушно-сухой почвы со средней степенью засоления и сильной степенью засоления по хлор иону (0,038%). В качестве минеральных удобрений использовали аммиачную селитру, аммофос и хлорид калия в пересчете на питательные элементы, г/сосуд: N – 7; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 5; K<sub>2</sub>O – 3. При набивке сосудов была внесена полная норма аммофоса и хлорида калия и аммиачной селитры, в пересчете на азот – 3 г/сосуд. Оставшееся количество азота 4 г/сосуд было внесено с поливной водой в начале фазы бутонизации – 2 г/сосуд и в период цветения – 2 г/сосуд. Полив производился ежедневно.

Полевой опыт четырехкратной повторности расположен в один ярус. Размер делянок 0,1 га, всего 1,6 га. Основная вспашка на опытном участке проведена 8 декабря 2015 г., 12 декабря 2016 г. и 10 декабря 2017 г. Боронование проведено 12 апреля 2016 г., 10 апреля 2017 г. и 09 апреля 2018 г., вслед за ним проведено 2-х кратное чизелевание. Удобрения перед посевом внесены в сочетании с боронованием, в фазу бутонизации – 15, 10 и 12 июня и цветения – 12, 10, 13 июля по годам.

Агротехника опыта общепринятая для Мактааральской зоны хлопководства. Сев семян произведен 25 апреля 2016 г., 20 апреля 2017 г. и 22 апреля 2018 г. Семена хлопчатника Мактаарал-4005, первая репродукция. Количество препаратов 1,5 л/га.

В таблице 1 приведена схема вегетационного и полевого опытов. Для обработки *семян и растений* в фазах бутонизации, цветения микроудобрение МЭРС марки Б, ОМУ, полученное на основе МСФУ и биопрепарата при массовом отношении 1:1, МСФУ обогащенное биопрепаратом 1,5 и 2,5 масс.%, применяли в количестве 0,5 л(кг)/га.

Таблица 1 – Схема вегетационного и полевого опыта при возделывании хлопчатника 2016-2018 гг.

Варианты	Кол-во препарата, л(кг)/га		
	обработка семян	обработка растений в фазу бутонизации	обработка растений в фазу цветения
Мироудобрение МЭРС марки Б	0,5	0,5	0,5
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 1,5 масс.%	0,5	0,5	0,5
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 2,5 масс.%	0,5	0,5	0,5
ОМУ	0,5	0,5	0,5

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Усредненные результаты фенологических наблюдений роста и развития растений, урожай хлопка-сырца и прибавка за 2016-2018 гг. в вегетационном и полевом опытах представлены в таблице 2.

Из полученных данных следует, что в вегетационном опыте биопрепарат МЭРС марки Б и обогащенное ОМУ положительно влияет на рост и развитие растений, урожай хлопка-сырца. Однако при этом наблюдается некоторое повышение показателей обогащенного удобрения, которое повышается по мере увеличения количества биопрепарата. Наилучший показатель в варианте, где было применено ОМУ. В итоге прибавка урожая хлопка-сырца в сравнении с МЭРС марки Б в варианте *обогащенное* МСФУ, содержание биопрепарата 1,5 масс.% *составило* 0,6 ц/га, *обогащенное* МСФУ, содержание биопрепарата 2,5 масс.% – 1,2 и ОМУ – 2,1 ц/га.

Закономерность роста и развития растений урожая хлопка-сырца наблюдается и в полевом опыте. Вариант, где было применено ОМУ, выгодно отличается от вариантов, где были использованы МЭРС марки Б и обогащенные МСФУ. При этом прибавка урожая хлопка-сырца в сравнении с МЭРС марки Б в варианте *обогащенное* МСФУ, содержание биопрепарата 1,5 масс.% *составило* 0,7 ц/га, *обогащенное* МСФУ, содержание биопрепарата 2,5 масс.% – 1,1 и ОМУ – 2,4 ц/га.

Экономические расчеты на основании результатов вегетационного и полевого опытов представлены в таблице 3.

Из полученных данных следует, что если доход в сравнении МЭРС марки Б в варианте МСФУ, содержащего биопрепарат в количестве 1,5 масс.%, за счет прибавки урожая хлопка-сырца составил 9 тыс. тенге/га и за счет разницы цены биопрепаратов 11,65 тыс. тенге/га, то в варианте МСФУ, содержащего биопрепарат в количестве 2,5 масс.% доход за счет прибавки урожая хлопка-сырца составил 18 тыс. тенге/га и за счет разницы цены биопрепаратов 10,5 тыс. тенге/га. В случае варианта ОМУ доход за

Таблица 2 – Результаты фенологических наблюдений роста и развития растений, урожай хлопка-сырца и прибавка в вегетационном и полевом опытах (усредненные данные за 2016-2018 гг.)

Варианты	Вегетационный опыт					
	высота главного стебля, см	число бутонов, шт/раст.	число плодовых ветвей, шт/раст.	число коробочек, шт/раст.	урожай хлопка-сырца, ц/га	прибавка урожая, ц/га
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
Мироудобрение МЭРС марки Б	12,8	7,3	6,20	6,5	35,5	
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 1,5 масс.%	13,6	8,1	6,50	6,8	36,1	0,6
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 2,5 масс.%	13,7	8,5	6,55	6,9	36,7	1,2
ОМУ	14,1	9,1	6,90	7,5	37,6	2,1

*Продолжение таблицы*

Варианты	Полевой опыт					
	высота главного стебля, см	число бутонов, шт/раст.	число плодовых ветвей, шт/раст.	число коробочек, шт/раст.	урожай хлопка-сырца, ц/га	прибавка урожая, ц/га
<b>1</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
Мироудобрение МЭРС марки Б	11,3	7,0	5,8	6,0	32,3	
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 1,5 масс.%	12,2	7,5	5,9	6,3	33,0	0,7
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 2,5 масс.%	12,5	7,8	6,1	6,5	33,4	1,1
ОМУ	13,3	8,3	6,6	7,0	34,7	2,4

Таблица 3 – Экономические показатели применения обогащенных биопрепаратом МСФУ и ОМУ

Варианты	Урожай хлопка-сырца, ц/га		Дополнительный доход, тенге/га	
	всего	прибавка урожая	за счет прибавки урожая	за счет разницы
Вегетационный опыт				
Мироудобрение МЭРС марки Б	35,5		–	
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 1,5 масс.%	36,1	0,6	9000	11 625
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 2,5 масс.%	36,7	1,2	18 000	10 500
ОМУ	37,6	2,1	31 500	7500
Полевой опыт				
Мироудобрение МЭРС марки Б	32,3		–	
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 1,5 масс.%	33,0	0,7	10 500	11 625
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 2,5 масс.%	33,4	1,1	16 500	10 500
ОМУ	34,7	2,4	37 500	7500
<p><i>Примечание.</i> Цена: МЭРС марки Б – 10 тыс. тенге/л, обогащен. МСФУ, содерж. 1,5 масс.% препарата – 2,25 тыс. тенге/кг, обогащен. МСФУ, 2,5 масс.% препарата – 3,0 тыс. тенге/кг ОМУ – 5 тыс. тенге/кг. Стоимость хлопка-сырца – 150 тыс. тенге/т.</p>				

счет прибавки урожая хлопка-сырца – 31,5 тыс. тенге/га и за счет разницы цены биопрепарата – 7,5 тыс. тенге/га.

В полевом опыте так, если доход в сравнении МЭРС марки Б в варианте МСФУ, содержащего биопрепарат в количестве 1,5 масс.% за счет прибавки урожая хлопка-сырца, составил 10,5 тыс. тенге/га и за счет разницы цены биопрепаратов 11,65 тыс. тенге/га, то в варианте МСФУ, содержащего биопрепарат в количестве 2,5 масс.% доход за счет прибавки урожая хлопка-сырца, составил 16,5 тыс. тенге/га и за счет разницы цены биопрепаратов 10,5 тыс. тенге/га. В случае варианта ОМУ доход за счет прибавки урожая хлопка-сырца – 37,5 тыс. тенге/га и за счет разницы цены биопрепарата – 7,5 тыс. тенге/га.

В таблице 4 представлено содержание подвижных форм питательных элементов и гумуса в почве (0–30см) в конце вегетации.

Из полученных данных следует, что обогащенные биопрепаратом МСФУ и ОМУ выгодно отличаются содержанием подвижных питательных элементов и гумуса в конце вегетации, даже при получении дополнительного урожая хлопка-сырца, особенно накоплением органических веществ.



Таблица 4 – Содержание в почве подвижных форм питательных элементов и гумуса в вегетационном и полевом опытах(0–30 см) в конце вегетации

Варианты	Содержание питательных элементов, мг/кг почва			Гумус, %
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	
Вегетационный опыт				
Мироудобрение МЭРС марки Б	19,5	15,4	210	1,10
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 1,5 масс.%	19,5	15,6	218	1,10
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 2,5 масс.%	19,8	15,9	218	1,15
ОМУ	20,6	17,1	220	1,20
Полевой опыт				
Мироудобрение МЭРС марки Б	20,4	16,2	205	1,09
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 1,5 масс.%	20,7	16,4	210	1,11
Обогащенное МСФУ, содержание биопрепарата 2,5 масс.%	21,8	17,1	215	1,17
ОМУ	22,6	17,8	222	1,19

Так, если в варианте МЭРС марки Б содержание азота имеет значение 19,5 мг/кг почвы, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 15,4 мг/кг почвы и K<sub>2</sub>O – 210 мг/кг почвы, гумуса – 1,1%, то в варианте обогащенного биопрепаратом 2,5 масс.%МСФУазот – 19,8 мг/кг, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 15,9 мг/кг почвы и K<sub>2</sub>O – 218 мг/кг почвы, гумуса – 1,15%.

В полевых условиях в варианте МЭРС марки Б содержание азота имеет значение 20,4 мг/кг почвы, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 16,2 мг/кг почвы и K<sub>2</sub>O – 205 мг/кг почвы, гумуса – 1,09%, то в варианте обогащенного биопрепаратом 2,5 масс.% МСФУазот – 21,8 мг/кг, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 17,1 мг/кг почвы и K<sub>2</sub>O – 215 мг/кг почвы, гумуса – 1,17%.

В варианте с ОМУ в конце вегетации после уборки урожая содержание питательных элементов: азот – 22,6 мг/кг, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 17,8 мг/кг почвы и K<sub>2</sub>O – 222 мг/кг почвы, гумуса – 1,19%.

Таким образом, применение на посевах хлопчатника, обогащенных биопрепаратом МСФУи ОМУ в сравнении с МЭРС марки Б, обеспечивает:

- получение дополнительного урожая хлопка-сырца 0,6-2,4 ц/га;
- доход за счет стоимости дополнительного урожая 9000 – 37 500 тенге/га;
- экономия за счет разницы по цене удобрений – 7 500 – 11 625 тенге/га;
- повышение после уборки урожая в почве питательных N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>Oэлементов на 5,5-20,8 мг/кг почвы;
- накопление в почве 0,05-0,1% (2,0-4,0 т/га) гумуса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Органоминеральные удобрения // <http://biohim-bel.com/organomineralnye-udobreniya>. 16.01.2020.
- [2] Что такое органоминеральные удобрения – отвечает специалист // <https://www.botanichka.ru/article/что-такое-organomineralnye-udobreniya-otvechaet-spetsialist/>. 5.04.2019.
- [3] Магний для растений // <http://www.agrocounsel.ru/magnij-dlya-rastenij>. 19.08.12.

REFERENCES

- [1] Organomineral'nye udobrenija // <http://biohim-bel.com/organomineralnye-udobreniya>. 16.01.2020.
- [2] Chto takoe organomineral'nye udobrenija – otvechaet specialist // <https://www.botanichka.ru/article/что-такое-organomineralnye-udobreniya-otvechaet-spetsialist/>. 5.04.2019.
- [3] Magnij dlja rastenij // <http://www.agrocounsel.ru/magnij-dlya-rastenij>. 19.08.12.

Резюме

*С. Ұсманов, Г. Т. Омарова, Ш. Байбацаева, Э. Н. Рамазанова,  
Б. Толқын, Р. У. Махмұдов, Х. С. Ұсманов*

ЖАҢА ОРГАНОМИНЕРАЛДЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ҚОЛДАНУДЫҢ  
АГРОХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ЭКОНОМИКАЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІ

1:1 массалық қатынаста алынған калий бораты, құрамында *Juniperus* өсімдік сығындысы бар биопрепарат пен құрамында магний бар фосфорлы тыңайтқыш негізінде органоминералды тыңайтқыштың және 1,5 және 2,5% мөлшерде калий бораты, *Juniperus* өсімдік сығындысы негізінде биопрепаратпен байытылған құрамында магний бар фосфорлы тыңайтқыштарды қолданудың агрохимиялық және экономикалық сипаттамалары зерттелді. Агрохимиялық тиімділікті зерттеу вегетациялық және далалық жағдайларда жүргізілді.

Алынған мәліметтерден, биопрепаратпен байытылған құрамында магний бар фосфорлы тыңайтқыш және органоминералды тыңайтқыш Б маркалы МЭРС микротыңайтқышынан тиімді ерекшеленеді. Олар өсімдіктердің өсуі мен дамуына оң әсер етеді және 0,6-2,4 ц/га шитті мақтаның өнімін толықтыруды қамтамасыз етеді, қосымша өнім есебінен табыс алуға мүмкіндік береді 9000 – 37 500 теңге/га, айырмасының есебінен үнемдеу 7500 – 11 625 теңге/га, егін жинағаннан кейін топырақта қосымша қоректік N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O элементтердің 5,5-20,8 мг/кг топырақ пен 0,05-0,1% (2,0-4,0 т/га) қарашіріктің жиналуына ықпал етеді.

**Түйін сөздер:** құрамында магний бар фосформен байытылған және органоминералды тыңайтқыш, Б маркалы МЭРС микротыңайтқышы, вегетациялық тәжірбие, далалық тәжірбие, өнімділік, экономикалық тиімділік.

---

---

### Summary

*S. Usmanov, G. T. Omarova, Sh. Baibachshayeva, E. N. Ramazanova,  
B. Tolkyun, R. U. Makhmudov, H. S. Usmanov,*

#### AGROCHEMICAL AND ECONOMIC INDICATORS OF APPLICATION OF A NEW ORGANOMINERAL FERTILIZER

The agrochemical and economic characteristics of the application of a magnesium-containing phosphoric fertilizer enriched with a biological product based on Juniperus plant extract, potassium borate in the amount of 1.5 and 2.5 wt. % and organomineral fertilizer based on magnesium-containing phosphoric fertilizer and a biological product containing a plant extract of the Juniperus family, potassium borate, obtained at a mass ratio of 1:1. The study of agrochemical efficiency was carried out in vegetation and field conditions.

From the data obtained, it follows that the magnesium-containing phosphoric fertilizer and organomineral fertilizer enriched with the biopreparation favorably differ from the micro-fertilizer of the MERS brand B. They have a positive effect on the growth and development of plants and provide an increase in the yield of raw cotton 0.6-2.4 C/ha, allow you to get income from the additional crop 9000 - 37 500 tenge / ha, saving due to the price difference of 7500 - 11 625 tenge/ha, contribute to the accumulation of additional nutrient N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O elements in the soil after harvesting for 5.5-20.8 mg/kg of soil and humus 0.05-0.1% (2.0-4.0 t / ha).

**Key words:** magnesium-containing phosphorus-enriched and organomineral fertilizer, micro-fertilization of MERS brand B, vegetation experience, field experience, yield, economic efficiency.

P. B. VOROBYEV, T. P. MIKHAILOVSKAYA, K. A. KADIRBEKOV, R. KURMAKYZY

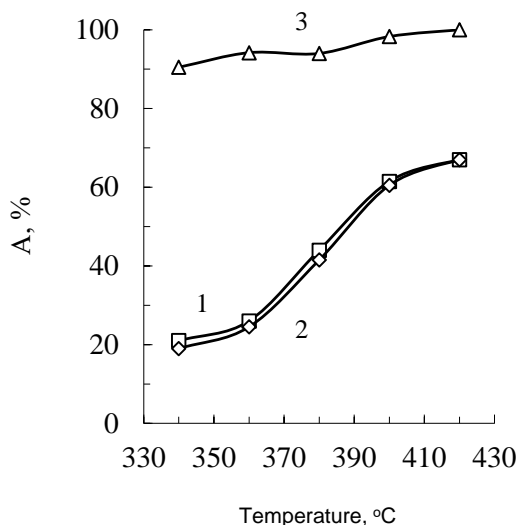
JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan

### OXIDATIVE AMMONOLYSIS OF $\beta$ - AND $\gamma$ -PICOLINE ON MODIFIED VANADIUM-TITANIUM OXIDE CATALYSTS

**Abstract.** The modifying effect of chromium (III), tin (IV) and iron (III) oxide additives to the binary V-Ti-oxide system in the reaction of oxidative ammonolysis of  $\beta$ - and  $\gamma$ -picolines was investigated. Relation of the studied oxide systems catalytic activity on the calculated values of proton affinity for the vanadyl oxygen of their surface, which is involved in the deprotonation of methyl substituents converted to a nitrile group, has been established.

**Keywords:**  $\beta$ -picoline,  $\gamma$ -picoline, oxidative ammonolysis, nicotinonitrile, isonicotinonitrile, catalysts, modification.

As it is known, a binary V-Ti-oxide catalyst [1] differs from individual vanadium pentoxide by higher thermal stability and has high selectivity in oxidative ammonolysis processes of  $\beta$ - and  $\gamma$ -picolines. The disadvantage of this catalyst is its low activity. Figure 1 shows the experiment results on the oxidative ammonolysis of  $\beta$ -picoline on a two-component catalyst with the following composition  $V_2O_5 \cdot 16TiO_2$ . It was established that this contact is characterized by 90-100% selectivity in a wide temperature range, but the maximum yield of 3-cyanpyridine is only 67% and is reached at 420 °C.



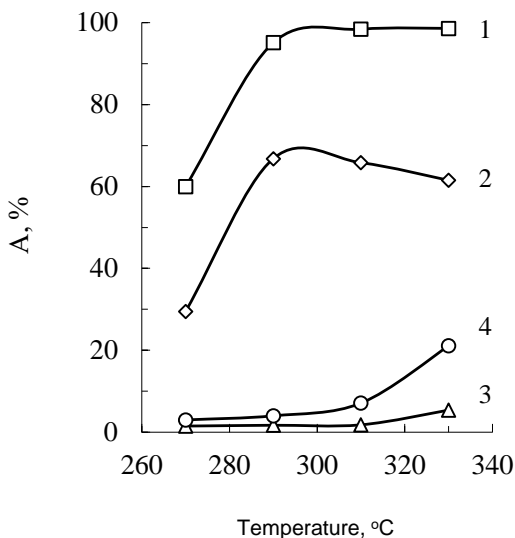
The feed rate of  $\beta$ -picoline is 30 g per 1 liter of catalyst in hour.

The molar ratio  $\beta$ -picoline:  $O_2$ : $NH_3$ : $H_2O$  = 1:25:9:52.

Figure 1 – Relation of  $\beta$ -picoline conversion (1), yield (2), and selectivity of nicotinic acid nitrile formation (3) on temperature under the conditions of oxidative ammonolysis of  $\beta$ -picoline on  $V_2O_5 \cdot 16TiO_2$  catalyst

The aim of this work was to modify the binary V-Ti-oxide catalyst by the additives of the third oxide component to obtain ternary oxide systems and study their catalytic properties in the oxidative ammonolysis process of  $\beta$ - and  $\gamma$ -picolines.

So, the V-Ti-oxide binary system was modified by the additives of chromium (III) oxide. Oxidative ammonolysis of  $\beta$ -picoline was studied on a sample of the catalyst with  $V_2O_5 \cdot 2TiO_2 \cdot 0,5Cr_2O_3$  composition by feeding 37.3 g of the initial substance per 1 liter of catalyst per hour, at 270-350 °C and a molar ratio of  $\beta$ -picoline: $O_2$ : $NH_3$ : $H_2O$  = 1:(15-30):(7.5-15):(100-150). In this process vanadium oxide catalyst modified by titanium and chromium oxides of this composition showed high activity (figure 2). The conversion of  $\beta$ -picoline already at 290 °C is 95.1%. The maximum yield of nicotinonitrile in 65% is achieved at 290-310 °C. At the same time, if temperature increases up to 330 °C, the yield of pyridine increases to 5%, and the yield of carbon dioxide to 21%.



The feed rate of  $\beta$ -picoline is 37.3 g per 1 liter of catalyst in hour.  
The molar ratio  $\beta$ -picoline: $O_2$ : $NH_3$ : $H_2O$  = 1:30:7,5:100.

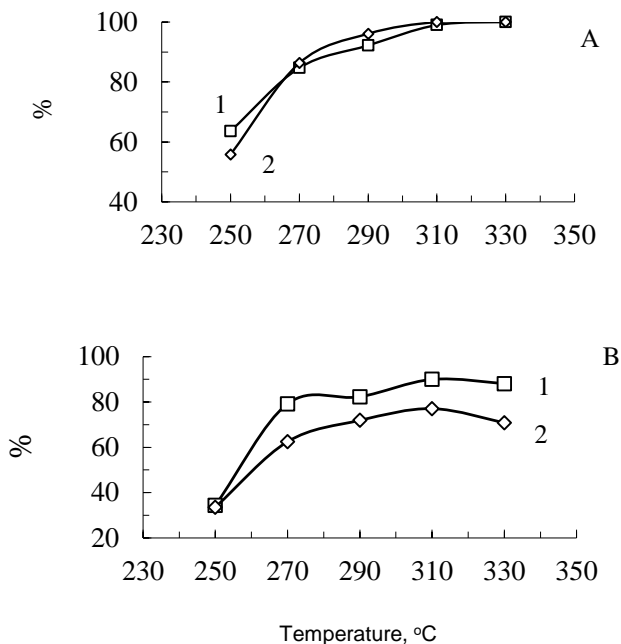
Figure 2 – Relation of  $\beta$ -picoline conversion (1), yield of nicotinic acid nitrile (2), pyridine (3) and  $CO_2$  (4) on temperature of oxidative ammonolysis of  $\beta$ -picoline on  $V_2O_5 \cdot 2TiO_2 \cdot 0,5Cr_2O_3$  catalyst

It must be assumed that improving three-component V-Ti-Cr-oxide catalyst activity is associated with a change in the phase composition of the system, due to the ability of chromium (III) oxide to form a chemical compound (chromium orthovanadate) with vanadium pentoxide [2, 3] under heat treatment conditions.

The next modifying additive to V-Ti-oxide binary system was tin dioxide [4, 5]. Since water vapor additives are added to the reaction zone during the oxidative ammonolysis of methylpyridines on vanadium oxide catalysts, we

studied the effect of water vapor on the oxidative ammonolysis of  $\beta$ -picoline on  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot 8SnO_2$  catalyst.

As it is seen from figure 3, the introduction of 8.7 moles of water into the reaction zone at a molar ratio of  $\beta$ -picoline: $O_2$ : $NH_3$ =1:40:5 is accompanied by decrease in the yield of 3-cyanpyridine from 90% to 75%. Comparison of the results in figures 1 and 3 shows that the modification of V-Ti-oxide binary catalyst with tin dioxide causes a significant increase in catalytic activity, which is appeared in an increase in  $\beta$ -picoline conversion, 3-cyanopyridine yield and a decrease in the optimal temperature process by 100 °C.

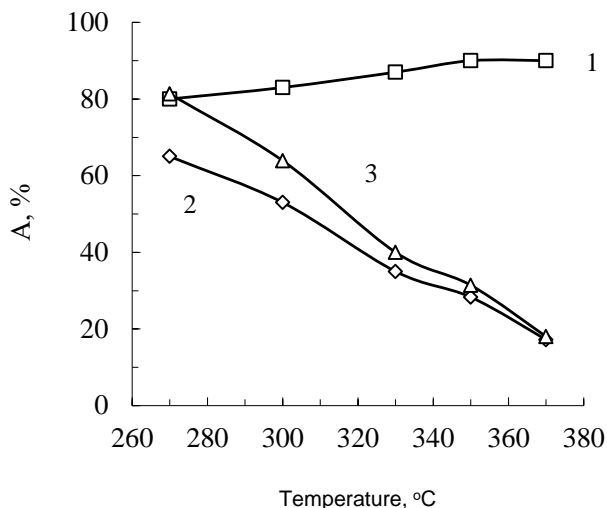


The feed rate of  $\beta$ -picoline is 27.3 g per 1 liter of catalyst in hour.

The molar ratio  $\beta$ -picoline: $O_2$ : $H_2O$  = 1:40:5. Water mol/mol: 1 – 0; 2 – 8,7.

Figure 3 – The effect of water on the conversion of  $\beta$ -picoline (A) and yield nitrile nicotinic acid (B) under oxidative ammonolysis conditions  $\beta$ -picoline over  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot 8SnO_2$  catalyst

A three-component oxide  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot 0,5Fe_2O_3$  system, which was tested in the reaction of oxidative ammonolysis of  $\beta$ -picoline, was synthesized by modifying the V-Ti-oxide binary catalyst with the addition of iron (III) oxide (figure 4). It was found that the three-component catalyst turned out to be more active than the two-component one (figure 1), and even at 270 °C the conversion of the initial substance was 80%, and the yield of 3-cyanpyridine – 65% (selectivity 81%). Further temperature increase led to a decrease in the yield of nicotinonitrile and the selectivity of its formation, apparently as a result of an increase in the proportion of destructive oxidation processes.



The feed rate of  $\beta$ -picoline is 35 g per 1 liter of catalyst in hour.

The molar ratio  $\beta$ -picoline: $O_2$ : $NH_3$ : $H_2O$  = 1:14:6:26. A, %:

1 -  $\beta$ -picoline conversion; 2 - yield of 3 cyanpyridine, 3 - selectivity of 3 cyanpyridine formation

Figure 4 – The effect of temperature on oxidative ammonolysis of  $\beta$ -picoline on  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot 0,5Fe_2O_3$  catalyst

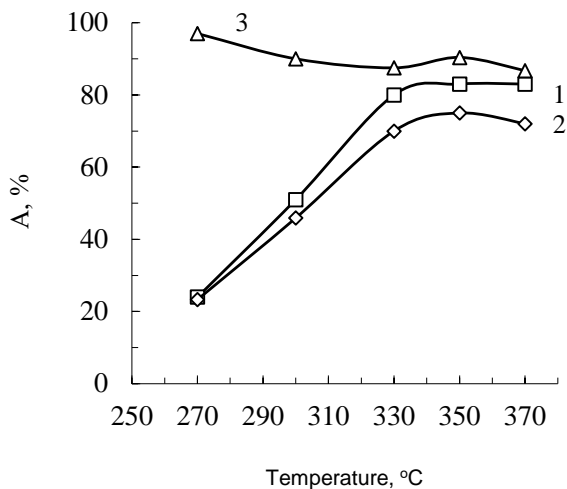
Thus, as a result of the study, it was found that the additives of chromium (III), tin (IV) and iron (III) oxides to the V-Ti-oxide binary catalyst has a promoting effect that leads to catalytic activity increase under conditions of oxidative ammonolysis of  $\beta$ -picoline.

The binary catalyst with the  $V_2O_5 \cdot 8TiO_2$  composition and ternary oxide systems obtained by its modification were studied in the process of oxidative ammonolysis of  $\gamma$ -picoline. On a two-component catalyst (figure 5), the degree of conversion of the initial substance (83%), yield (75%), and selectivity of the target 4-cyanopyridine formation (90.4%) are acceptable from a practical point of view only at 350 °C.

In the process of oxidative ammonolysis of  $\gamma$ -picoline, a modified catalyst with the  $V_2O_5 \cdot 2TiO_2 \cdot 0,5Cr_2O_3$  composition was tested (figure 6). This contact was characterized by higher activity in comparison with a two-component catalyst.

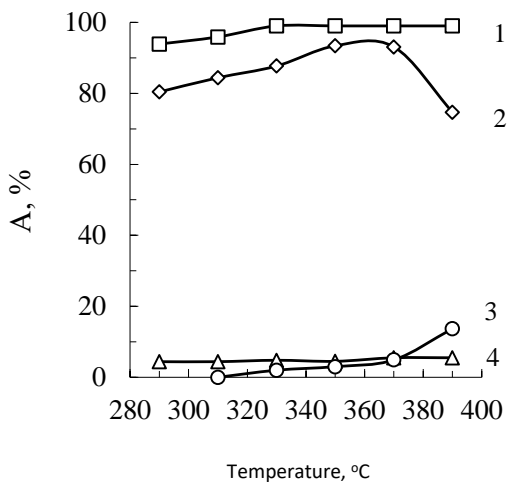
Already at 290 °C the conversion of the initial substance exceeded 90%. The highest yield of isonicotinic acid nitrile was 93.4% and was reached at 350-370 °C and a molar ratio of  $\gamma$ -picoline: $O_2$ : $NH_3$  = 1:30:7,5.

Modification of the V-Ti-oxide binary system by adding tin dioxide leads to a sharp increase in the activity of the catalyst in the reaction of oxidative ammonolysis of  $\gamma$ -picoline.



The feed rate of  $\gamma$ -picoline is 35 g per 1 liter of catalyst in hour.  
 The molar ratio initial substance:  $O_2:NH_3:H_2O = 1:14:6:26,4$ .

Figure 5 – Relation of  $\gamma$ -picoline conversion (1), yield (2), and selectivity of 4-cyanpyridine formation (3) on temperature of oxidative ammonolysis of  $\gamma$ -picoline on  $V_2O_5 \cdot 8TiO_2$  catalyst

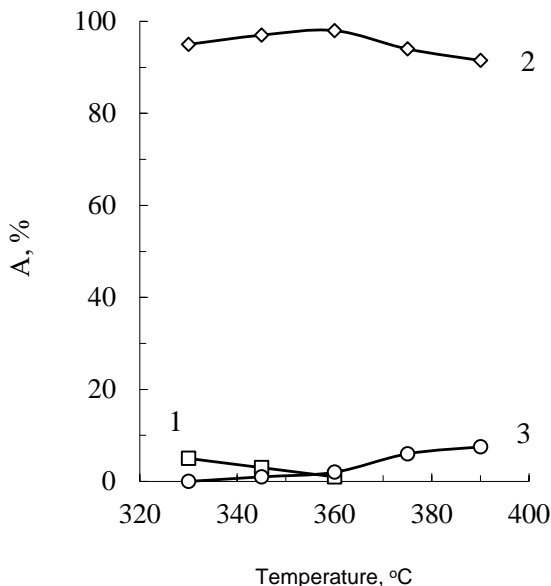


The feed rate of  $\gamma$ -picoline is 37.3 g per 1 liter of catalyst in hour.  
 The molar ratio of  $\gamma$ -picoline: $O_2:NH_3 = 1:30:7,5$ .

Figure 6 – Relation of  $\gamma$ -picoline conversion (1), yield of isonicotinic acid nitrile (2), pyridine (3) and  $CO_2$  (4) on temperature of oxidative ammonolysis of  $\gamma$ -picoline on  $V_2O_5 \cdot 2TiO_2 \cdot 0,5Cr_2O_3$  catalyst



The three-component catalyst with the  $V_2O_5 \cdot 8TiO_2 \cdot 8SnO_2$  composition is characterized by high conversion of the initial substance (95% at 330 °C) when loading 117.2 g of  $\gamma$ -picoline per 1 liter of catalyst in hour (figure 7).



The feed rate of  $\gamma$ -picoline is 117.2 g per 1 liter of catalyst in hour.

The molar ratio of  $\gamma$ -picoline:  $O_2:NH_3:H_2O = 1:15:5:5$ .

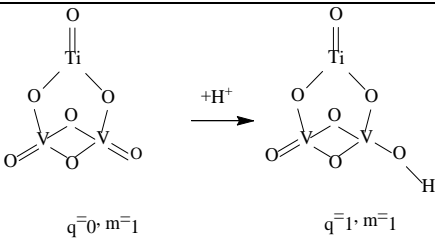
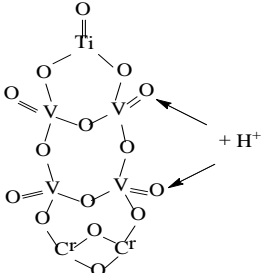
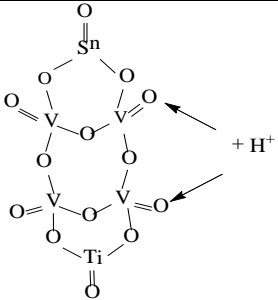
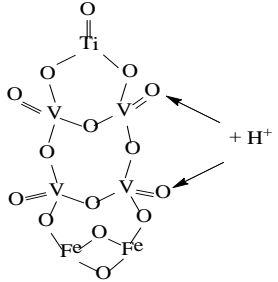
Figure 7 – Relation of the yield of unreacted  $\gamma$ -picoline (1), yield of nicotinic acid nitrile (2), and  $CO_2$  (4) on temperature under conditions of oxidative ammonolysis on  $V_2O_5 \cdot 8TiO_2 \cdot 8SnO_2$  catalyst

One of the reasons for the observed synergistic effect [6] as a result of the simultaneous promoting effect of titanium (IV) oxide and one of the chromium (III), tin (IV) or iron (III) oxides on the catalytic activity of the modified vanadium oxide contact may be an increase under their influence of nucleophilicity vanadyl oxygen involved in the separation of the proton from the oxidizable methyl substituent. It is generally accepted that activity and selectivity of vanadium oxide catalysts for hydrocarbon oxidation is associated with the presence of various forms of oxygen bound to vanadium on the surface of the catalyst, with doubly bound vanadium oxygen lattice ( $V = O$ ) plays an important role [7].

To verify this assumption, we made quantum chemical calculations in cluster approximation. The active catalysts sites were modeled by clusters containing fragments of vanadium pentoxide, titanium oxide (IV), and modifying oxides (table).

According to the calculation results given in the table, when passing from V-Ti-oxide binary system to V-Ti-Cr-, V-Ti-Sn- and V-Ti-Fe-oxide triple systems, the affinity for the proton of vanadyl oxygen of the catalyst surface sharply

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

Reaction	$-E_{\text{total}}$ , a.u.		$PA_{V=O}^1$ ,
	Initial cluster	Protonated cluster	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 <p style="text-align: center;"><math>q^{-0}, m^{-1}</math>                      <math>q^{-1}, m^{-1}</math></p>	727,7636779	728,0689935	801,6
 <p style="text-align: center;"><math>q^{-0}, m^{-1}</math>                      <math>q^{-1}, m^{-1}</math></p>	1645,2941769	1645,6212657 1645,6283228	858,8 877,3
 <p style="text-align: center;"><math>q^{-0}, m^{-1}</math>                      <math>q^{-1}, m^{-1}</math></p>	1400,87024	1401,18833 1401,16991	835,1 786,8
 <p style="text-align: center;"><math>q^{-0}, m^{-1}</math>                      <math>q^{-1}, m^{-1}</math></p>	1719,4881230	1719,812782 1719,8158258	852,4 860,4

Note.  $^1 PA_{V=O} = (E_{\text{initial}} - E_{\text{protonated}}) \cdot 2625,46$ .

increases ( $PA_{V=0}$ ), under the influence of which the proton of the oxidizing methyl substituent of the chemisorbed substrate molecules is detached at the initial stages of oxidative ammonolysis, which supports the hypothesis of a synergistic effect. It should be noted that the results of theoretical calculations are consistent with the experimental data presented in the article on the relative activity of the studied catalysts in the processes of oxidative ammonolysis of  $\beta$ - and  $\gamma$ -picolines.

## EXPERIMENTAL PART

The initial methylpyridines after drying and distillation had characteristics that correspond to an individual substance ( $\beta$ -picoline – b.p. 140°/692 mmHg,  $d_4^{20}=0,9568$ ,  $n_D^{20}=1,5050$ ;  $\gamma$ -picoline – b.p. 141 °/695 mmHg,  $d_4^{20}=0,9547$ ,  $n_D^{20}=1,5058$ ) [8].

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

Oxidative ammonolysis of  $\beta$ - and  $\gamma$ -picolines was carried out on a continuous action installation with a reaction tube made of stainless steel with a diameter of 20 mm and a length of 150 mm, into which 10 ml of a granular catalyst was loaded.

Unreacted  $\beta$ - and  $\gamma$ -picolines and products of partial oxidative ammonolysis were captured with water in an air-lift scrubber and analyzed by gas-liquid chromatography.

The products of deep oxidation were captured by the LHM-8MD chromatograph with a thermal conductivity detector. Stainless steel columns had a length of 3.5 m and an internal diameter of 3 mm. The adsorbent for determining CO was activated carbon of the AG-5 brand (0.25-0.50 mm), for CO<sub>2</sub> - polysorb-1 (0.16-0.20 mm). The temperature of the column thermostat was 40°C.

To optimize the geometry and calculate the total energy of the clusters modeling the active centers of the catalysts, we used the exchange-correlation B3LYP density functional method and two-exponential Lanl2DZ basis set with an effective core potential [9]. The calculations were carried out in the Born-Oppenheimer approximation using the Gaussian 09W<sup>®</sup>, version D.01.

## REFERENCES

- [1] Suvorov B.V., Sembaev D.Kh., Kagarlitsky A.D., Kolodina I.S., Loyko A.I., Bukeikhanov N.R. et al. Oxide catalyst for the oxidation and oxidative ammonolysis of organic compounds // Bulletin of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR. 1974. N 10. P. 16-23.
- [2] Pletnev R.N., Gubanov V.A., Fotiev A.A. NMR in vanadium oxide compounds. M.: Nauka, 1979. 128 p.

[3] Cheshnitsky S.M., Fotiev A.A., Surat L.L. Phase relations in the  $V_2O_5 - Cr_2O_3$  system // Zh. non-organ. chemistry. 1984. Vol. 29, N 10. P. 2699-2701.

[4] Sembaev D.Kh., Saurambaeva L.I., Pochtennaya V.M. Effect of  $SnO_2$  on the formation of the phase composition and catalytic properties of a vanadium-titanium catalyst // News of the Academy of Sciences of Kazakhstan. Chemical Ser. 1992. № 5. P. 49-55.

[5] Saurambaeva L.I., Sembayev D.Kh., Kasymbekova Z.K., Agashkin O.V. About the role of  $SnO_2$  in the formation of the catalytic properties of the  $V_2O_5-TiO_2$  system in the oxidative ammolythesis of  $\beta$ -picoline // News of the Academy of Sciences of Kazakhstan. Chemical Ser. 1993. N 5. P. 56-61.

[6] Golodov V.A. Synergistic phenomena in catalysis // Russian Chemical Journal. 2000. Vol. XLIV, N 3. P. 45-57.

[7] Margolis L.Ya. Oxidation of hydrocarbons on heterogeneous catalysts. M.: Chemistry, 1977. 328 p.

[8] Reference of a chemist. Vol. II. L.; M.: Chemistry, 1964. 1168 p.

[9] Koch W., Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Ed. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. P. 293.

### Резюме

*П.Б. Воробьев, Т.П. Михайловская, Қ.А. Кадирбеков, Р. Курмақызы*

#### **$\beta$ - ЖӘНЕ $\gamma$ -ПИКОЛИНДЕРДІҢ ТОТЫҒУ АММОНОЛИЗИНІҢ ВАНАДИЙ-ТИТАН ОКСИДТІК КАТАЛИЗАТОРЫН МОДИФИКАЦИЯЛАУ ТУРАЛЫ**

$\beta$ - және  $\gamma$ -пиколиндердің тотығу аммонолиз реакциясындағы бинарлық V-Ti-оксиді жүйесіне хром (III), қалайы (IV) және темір (III) оксидтерін қосудың модификациялық әсері зерттелді. Зерттелетін оксиді жүйелерінің каталитикалық белсенділігінің нитрилді топқа айналатын метил алмастырғыштарының депрототандануына қатысатын олардың бетіндегі ванадилді оттегі протонына есептелген жақындығына тәуелділігі анықталды.

**Түйін сөздер:**  $\beta$ -пиколин,  $\gamma$ -пиколин, тотықтырғыш аммонолиз, никотинонитрил, изоникотинонитрил, катализаторлар, модификациялау.

### Резюме

*П.Б. Воробьев, Т.П. Михайловская, Қ.А. Кадирбеков, Р. Курмақызы*

#### **О МОДИФИЦИРОВАНИИ ВАНАДИЙ-ТИТАНОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКСИДТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА $\beta$ - И $\gamma$ -ПИКОЛИНОВ**

Исследовано модифицирующее действие добавок оксидов хрома (III), олова (IV) и железа (III) к бинарной V-Ti-оксидной системе в реакции окислительного аммонолиза  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиколинов. Установлена зависимость каталитической активности изученных оксидных систем от расчетных величин сродства к протону ванадильного кислорода их поверхности, участвующего в депротонировании метильных заместителей, превращающихся в нитрильную группу.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -пиколин,  $\gamma$ -пиколин, окислительный аммонолиз, никотинонитрил, изоникотинонитрил, катализаторы, модифицирование.

*И. М. ДЖЕМАЛЕДИНОВА, Б. Е. БЕГЕНОВА*

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

## **ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТЕНИЙ ЗЛАКОВО-БОБОВЫХ СМЕСЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ**

**Аннотация.** Применяя биологические препараты в качестве предпосевной обработки семян, можно изменить химический состав кормовых растений: повысить содержание протеина, жира, сахара и каротина, а значит, повысить их питательность. В ходе исследований сравнивался химический состав растений злаково-гороховых смесей, необработанных и обработанных биологическими препаратами СИЛК и ЭКОСИЛ. При этом был определен химический состав кормовых смесей, их урожайность и питательность. Установлено, что содержание протеина в растениях злаково-гороховой смеси увеличивается на 2,1 %, сахара – на 1,13 %, а каротина на 5 мг/кг. Выход питательных веществ с гектара также увеличивается: протеин – на 201 кг/га, сахар – на 196 кг/га и каротин – на 197 кг.

**Ключевые слова:** биологические препараты, злаково-бобовые смеси, химический состав, протеин, сахар, каротин, питательность, выход питательных веществ.

**Введение.** В последнее время большое внимание уделяется увеличению производства продуктов животноводства. В решении этой задачи первостепенное значение имеет создание прочной и биологически полноценной кормовой базы.

Проблема протеина в нашей стране имеет в настоящее время чрезвычайно важное значение. Это объясняется большим дефицитом переваримого протеина в рационах различных видов и групп скота во многих хозяйствах всех зон страны. Общий недостаток его нередко составляет 20–45%, а в ряде случаев даже превышает этот уровень [1].

В условиях Северного Казахстана на корм возделываются главным образом злаковые, и, в очень незначительных количествах, зернобобовые культуры. Для устранения в рационах дефицита недостающих питательных веществ необходимо включать в состав злаковых смесей высокопротеиновые белковые культуры (горох, вика).

Корма растительного происхождения, используемые в кормлении сельскохозяйственных животных, характеризуются необычайным разнообразием питательных свойств. Их химический состав и питательность зависят от вида, сорта, фазы вегетации, условий выращивания растений, а также от технологии приготовления и условий хранения кормов [2].

Одним из методов повышения урожайности кормовых культур и повышения питательных веществ может быть использование предпосевной обработки семян биологическими препаратами природного происхождения [3].

Особенностью действия последних является то, что они интенсифицируют физиолого-биохимические процессы в растениях и одновременно повышают устойчивость к стрессам и урожайность и качественный химический состав [4].

Целью наших исследований стало изучение влияния биологических препаратов природного происхождения на химический состав, урожайность зернофуражных культур и гороха.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленных задач были проведены лабораторные и полевые опыты. Лабораторные исследования проводились в лаборатории химии растений и биологически активных соединений СКГУ им. М.Козыбаева, полевые – на агробиологической станции СКГУ им. М.Козыбаева и в ТОО «Аби-Жер».

Объектами исследования стали злаково-бобовые смеси и биологические препараты – ЭКОСИЛ и СИЛК.

ЭКОСИЛ – препарат, основой которого являются тритерпеновые кислоты. Обладает выраженным росторегулирующим эффектом, повышает устойчивость растений к стрессовым условиям, сохранность их к уборке, улучшает качественные показатели растений.

СИЛК – препарат, представляющий собой водную эмульсию, в состав которой входят экстракт хвои, прилипатель и иные биологические добавки. Природные соединения, входящие в состав СИЛКа, воздействуют на клеточное вещество растений, активизируя гены стрессоустойчивости и тем самым повышая сопротивляемость растений экстремальным воздействиям вредной среды. Известный регулятор роста – абитиновая кислота – способствует делению клеток.

Перед посевом семена злаково-бобовых смесей обрабатывались в течение 6 ч растворами исследуемых препаратов, затем высушивали на воздухе, смешивали в необходимых соотношениях на брезенте в хорошо проветриваемом помещении. После этого устанавливали сеялку на норму высева до выезда в поле.

Посев проводили сеялкой СЗС-2,1 на глубину 4–5 см. В 2016 г. посев был произведен 26 мая, а в 2017 г. 23 мая, в 2018 г. 25 мая. Опыты закладывались в 4-х кратной повторности. Площадь делянок 200 м<sup>2</sup>. Размещение вариантов последовательное. Все учеты и наблюдения проводились согласно методике ВНИИ кормов. Математическая обработка экспериментальных данных рассчитывалась по Б.А. Доспехову [5].

Органическое вещество определяли по разности между сухим веществом и золой, протеин – по методу Къельдалю, жир – по методу Рушковского в аппаратах Сокслета, клетчатку – по методу Геннеберга и Штомана, золу – сухим озолением (сжигание навески при высокой температуре), сахар – по методу Бертрана, каротин – колориметрически.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав растений злаково – бобовых смесей представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние обработки семян стимуляторами роста на химический состав злаково-гороховых смесей

Вариант обработки	Сухое вещество, %	На первоначальную влажность				В сухом веществе			
		протеин, %	клетчатка, %	сахар, %	каротин, мг/кг	протеин, %	клетчатка, %	сахар, %	каротин, мг/кг
Овес + горох									
Контроль	41,3	4,20	8,15	4,01	46	13,42	26,04	12,81	143
«ЭКОСИЛ»	42,4	4,36	7,96	4,26	47	13,46	24,57	13,14	145
«СИЛК»	44,5	4,72	7,32	4,64	49	13,64	21,15	13,41	147
Ячмень + горох									
Контроль	42,1	4,45	8,27	3,85	43	13,86	25,76	11,99	133
«ЭКОСИЛ»	42,9	4,63	7,65	4,12	45	14,07	23,25	12,52	136
«СИЛК»	43,7	4,89	7,14	4,56	48	14,55	21,25	13,57	143
Пшеница + горох									
Контроль	44,4	5,21	9,16	3,65	55	15,14	26,63	10,61	160
«ЭКОСИЛ»	45,8	5,64	8,92	3,97	57	16,21	25,63	11,41	164
«СИЛК»	47,3	6,22	7,86	4,46	69	16,63	21,01	11,93	166

Видно, что содержание сухого вещества изменялось в зависимости от злакового компонента и обработки семян биологически активными веществами. Так, самое высокое содержание сухого вещества получено в смесях пшеницы с горохом – 44,4; 45,8 47,3%, эти показатели превышают содержание сухого вещества в смесях ячменя и овса с горохом в среднем на 2,7; 3,2 и 3,3%.

Самое высокое содержание протеина в сухом веществе получено в смеси пшеницы с горохом – 15,14; 16,21 и 16,63%, эти показатели превышают содержание протеина в сухом веществе в смесях ячменя и овса с горохом в среднем на 1,5; 2,4 и 2,5%. Количество клетчатки в смесях пшеницы, ячменя и овса с горохом изменялось не существенно в пределах от 26,63 до 21,01%. Наименьшее содержание клетчатки получено в смесях с обработкой семян препаратом «СИЛК» (21,01–21,25%).

Самое высокое содержание сахара в вариантах опыта получено при выращивании смесей с обработкой семян препаратом «СИЛК»: ячменно-

гороховая смесь – 13,57%, что превышает контроль на 1,58%; овсяно-гороховая смесь – 13,41%, что превышает контроль на 0,6%; пшенично-гороховая смесь – 11,93%, что превышает контроль 1,23%. Самое высокое содержание каротина получено при выращивании смеси пшеницы с горохом в среднем этот показатель составил 162 г/кг, что превышает содержание каротина в смеси овса с горохом на 17,5%, а смеси ячменя с горохом на 25,7%.

Урожай вегетативной массы смесей зернофуражных культур с горохом и выход питательных веществ с единицы площади варьировал по вариантам опыта (рисунок 1).

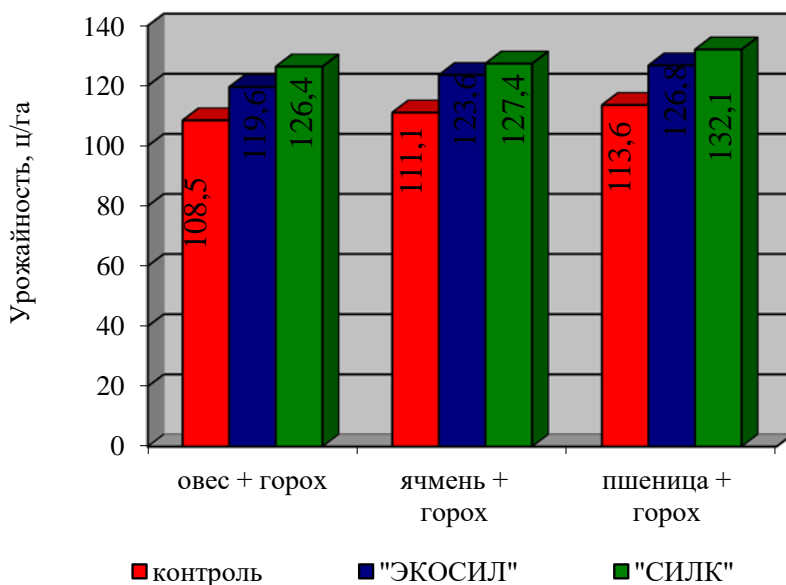


Рисунок 1 – Урожайность вегетативной массы злаково-гороховых смесей

В контрольных вариантах урожай злаково-бобовых смесей составил 108,5; 111,1 и 113,6 ц/га. Самый высокий урожай получен при выращивании пшенично-гороховой смеси. Урожай смесей повышался при обработке семян биологическими препаратами.

Так при обработке семян препаратом «ЭКОСИЛ» урожай овсяно-гороховой, ячменно-гороховой и пшенично-гороховой смеси повысился в сравнении с контролем на 11,1, 12,5 и на 13,2 ц/га соответственно, а обработка семян препаратом «СИЛК» повысила урожайность злаково-бобовых смесей на 17,9; 16,3 и на 18,5 ц/га соответственно.

Выход сухого вещества с единицы площади был в вариантах опыта различным (таблица 2).



Таблица 2 – Выход питательных веществ с единицы площади злаково-бобовых смесей в зависимости от обработки стимуляторами роста

Вариант обработки	Урожайность, ц/га	Выход с 1 га			
		сухого вещества, ц	протеина, кг	сахара, кг	каротина, г
Овес + горох					
Контроль	108,5	44,81	601	574	640
«ЭКОСИЛ»	119,6	50,71	623	666	735
«СИЛК»	126,4	56,37	768	756	828
Ячмень + горох					
Контроль	111,1	46,77	648	561	622
«ЭКОСИЛ»	123,6	53,02	746	664	721
«СИЛК»	127,4	55,54	808	754	794
Пшеница + горох					
Контроль	113,6	50,44	764	535	807
«ЭКОСИЛ»	126,8	58,07	941	663	952
«СИЛК»	132,1	62,62	1041	747	1039

Так, при обработке семян препаратом «ЭКОСИЛ» выход сухого вещества смесей злаковых культур с горохом составил: у овсяно-гороховой смеси – 50,71 ц/га, что превышает контроль на 5,9 ц/га; у ячменно-гороховой смеси – 53,02 ц/га, что превышает контроль на 6,25 ц/га; у пшенично-гороховой смеси – 58,07 ц/га, что превышает контроль на 7,63 ц/га. При обработке семян смесей препаратом «СИЛК» выход сухого вещества у смесей овсяно-гороховой, ячменно-гороховой и пшенично-гороховой увеличивался в сравнении с контролем на 11,56, 8,77 и на 12,18 ц/га.

Выход протеина с единицы площади также варьирует по вариантам опыта. Максимальное количество протеина получено в вариантах с обработкой семян препаратом «СИЛК» и соответственно составило 768; 808 и 1041 кг. Максимальное количество сахара и каротина также получено в вариантах опыта с обработкой семян злаково-гороховых смесей препаратом «СИЛК».

**Выводы.** Таким образом, предпосевная подготовка семян биологическими препаратами «ЭКОСИЛ» и «СИЛК» улучшает химический состав растений злаково-бобовых смесей, повышая в них содержание питательных веществ. На основе кормовых растений с большим содержанием питательных веществ можно получить различные виды кормов для сельскохозяйственных животных с наибольшей питательностью, а значит устранить дефицит недостающих питательных веществ в рационах.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тютюнников А.И., Фадеев В.М. Повышение качества кормового белка. – М.: Россельхозиздат, 1994. – 160 с.
- [2] Рамазанов А.У., Ашанин И.И., Кунанбаев С.К. Химический состав и выход питательных веществ с единицы площади овса и однолетних злаково-бобовых смесей // Вестник сельскохозяйственной науки Казахстана. – 2007. – № 7.- С. 13-14.
- [3] Рамазанов А.У., Джемалединова И.М. Влияние предпосевной подготовки семян и некорневых подкормок БАВ на урожай зеленой массы пшенично-гороховой смеси // Материалы международной конференции «Состояние и перспективы аграрной науки северного региона». СевКазНИИЖиР, п. Бишкек, 2009. – С. 267-271.
- [4] Валитов Д.А., Жолбалсынова А.С., Джемалединова И.М., Дошанов Д.Е. Роль биологически активных веществ в повышении урожайности сельскохозяйственных культур // Материалы научно-практической конференции «Продовольственная безопасность Казахстана: состояние и перспективы». – Семей, 2012. – С. 132-133.
- [5] Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. – М.: Агропромиздат, 1985. – С. 18-19.

### REFERENCES

- [1] Tyutyunnikov A.I., Fadeev V.M. Improving the quality of feed protein. M.: Rosselkhozizdat, 1994. 160 p.
- [2] Ramazanov A.U., Ashanin I.I., Kunanbaev S.K. The chemical composition and yield of nutrients per unit area of oats and annual cereal-bean mixtures // Bulletin of Agricultural Science of Kazakhstan. 2007. N 7. P. 13-14.
- [3] Ramazanov A.U., Dzhemaledinova I.M. The influence of presowing preparation of seeds and foliar top dressing of biologically active substances on the yield of green mass of wheat-pea mixture // Materials of the international conference "The State and Prospects of Agricultural Science of the Northern Region". SevKazNIIZhir, Bishkul, 2009. P. 267-271.
- [4] Valitov D.A., Zhobalsynova A.S., Dzhemaledinova I.M., Doshchanov D.E. The role of biologically active substances in increasing crop yields // Materials of the scientific-practical conference "Food Security of Kazakhstan: State and Prospects". Semey, 2012. P. 132-133.
- [5] Dospexov B.A. Methodology of field experience. M.: Agropromizdat, 1985. P. 18-19.

### Резюме

*И. М. Джемалединова, Б. Е. Бегенова*

#### БИОЛОГИЯЛЫҚ ПРЕПАРАТТАРДЫҢ ӘСЕРІНЕН ДӘНДІ-БҰРШАҚТЫ ҚОСПАЛАР ӨСІМДІКТЕРІНІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫНЫҢ ӨЗГЕРУІ

Тұқымды себу алдында өңдеуі биологиялық препараттар ретінде қолдана отырып, мал азықтық өсімдіктерінің химиялық құрамын өзгертуге болады: май, қант, каротин және протеиннің құрамын арттыру, демек олардың коректілігін арттыру. Зерттеу барысында СИЛК және ЭКОСИЛ биологиялық препараттарымен өңделген және өңделмеген дәнді-бұршақ қоспалар өсімдіктерінің химиялық құрамы салысты-

рылды. Бұл ретте жем қоспаларының химиялық құрамы, олардың өнімділігі мен қоректілігі анықталды. Дәнді – бұршақ қоспасыөсімдіктерінде протеиннің құрамы 2,1%-ға, қант – 1,13%-ға, ал каротиннің мөлшері 5 мг/кг-ға көбейгені анықталды. Әр гектардан қоректік заттардың шығуы да ұлғаяды: протеин – 201 кг/га, қант – 196 кг/га және каротин – 197 кг.

**Түйін сөздер:** биологиялық препараттар, дәнді-бұршақ қоспалар, химиялық құрам, протеин, қант, каротин, қоректілік, қоректік заттардың шығымы.

### Summary

*I. M. Dzhemaledinova, B. E. Beganova*

#### CHANGE OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF PLANTS OF CEREAL-PAS MIXTURES UNDER THE ACTION OF BIOLOGICAL PREPARATIONS

Using biological products as a pre-sowing treatment of seeds, you can change the chemical composition of fodder plants: increase the content of protein, fat, sugar and carotene, and mean increase their nutritional value. The studies compared the chemical sucking of plants of cereal-pea mixtures, untreated and processed with biological preparations SILK and ECOSIL. In this case, the chemical composition of the feed mixtures, their productivity and nutrition were determined. It was found that the protein content in plants of the cereal-pea mixture increases by 2.1%, sugar - by 1.13%, and carotene by 5 mg/kg. The yield of nutrients per hectare also increases: protein - by 201 kg/ha, sugar - by 196 kg/ha and carotene - by 197 kg.

**Key words:** biological products, cereal-pea mixtures, chemical composition, protein, sugar, carotene, nutrition, yield of nutrients.

К.С. СМАИЛОВА Г.Е АЗИМБАЕВА

Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Республика Казахстан

## TARAXACUM KOK-SAGHYZ RODIN ӨСІМДІГІ – БИОАКТИВТІ ЗАТТАР ҚОРЫ

**Аннотация.** Мақалада Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің жер үсті бөлігінің химиялық құрамы, биоактивті заттарының мөлшері зерттелінді. Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің құрамындағы макро- және микроэлементтерінің мөлшері атомды- эмиссионды жартылай сандық спектрлік анализ әдісімен А. Аналлыст 400 приборында анықталынды. Зерттеу нәтижесінде өсімдік құрамы макро-, микроэлементтерге бай екендігі анықталынды. Мөлшері шекті шамалық концентрациядан (ШШК) (предельно-допустимая концентрация – ПДК) аспаған. Зерттеу мәліметтеріне сүйене отырып өсімдіктің құрамында биологиялық активті заттарды каротин (7-18 мкг / 100 г), полифенолдар (5,20-6%), флавоноидтар (1-2%) және аминқышқылдары көп мөлшерде болатындығы анықталды. Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің байқағанымыздай құрамында мырыш, темір, никель, мыс элементтерінің мөлшері көп екенін байқауымызға болады. Олардың мөлшері ШШК-дан аспаған яғни бұл өсімдікті дәрілік препарат ретінде қолдануға болады.

**Түйін сөздер:** Taraxacum kok-saghyz Rodin, макро- мен микроэлементтер, биологиялық активті заттар.

**Кіріспе.** Бүгінгі таңда өсімдік әлемін сақтап қалу және тиімді пайдалану әлемдік мәселелердің бірі болып тұр. Қазақстанның өсімдіктер әлемі пайдалы өсімдіктер мен емдік қасиетке ие және химиялық құрамы толық зерттелмеген, құрамында биологиялық белсенді заттары бар өсімдіктерге бай. Дәрілік шөптер – тез әсер ететін және жанама әсері жоқ фармакологиялық және терапевтік қасиетке ие фитопрепараттар алудың негізгі шикізаты. Соңғы жылдарда Қазақстанда акотин, сасықшөп, маралот, адыраспан сияқты дәрілік шөптерден медициналық препараттар алынууда [1].

М.Горяев, Л.Клышев, М.Кукенов, Т.Чумбалов және т.б. ғалымдар Қазақстанның дәрілік шөптерін зерттеп, олардан биологиялық белсенді заттар алды. Осындай маңызға ие өсімдіктің бірі – күрделі гүлділер тұқымдасына жататын Taraxacum kok-saghyz Rodin (қаз. көк-сағыз).

Taraxacum kok-saghyz Rodin – күрделігүлділер тұқымдасының бақ-бақ түріне жататын көп жылдық шөптесін өсімдік. Алғаш рет оны 1931 жылы колхозшы Спиваченко мен саяхатшы – комсомол Буханиевич Кеген және Нарынқол аудандары мен Алматы облысынан тапқан. Taraxacum kok-saghyz-ды жеке түрде аз зерттелген өсімдік. Оның тек тамырынан каучук синтездеу жолдары зерттелген [2].

Өсімдіктің негізгі көлемін тамыр және жапырақтар құрайды. Taraxacum kok-saghyz-дың тамыры тік, жан жағына жай тармақталған, жақсы дамыған тамырдың тармақтары 1,5-2 см-ге жетеді. Каучук жиналатын жері өсімдіктің сүтті түтіктерінде, олар тамырдың қабығында орналасады [3].

Тагахасум kok-saghyz Rodin өсімдігінің шырыны кәдімгі сүт тәрізді, ақ түстен сарыға дейін болады. Өсімдік шырынының химиялық құрамы сүттің құрамы сияқты күрделі. Эмульсия тәрізді шырынның құрамында өлшенетін түрлі заттар болады. Оның құрамында камеди дәндері, каучук, май тамшылары және илегіш заттар, белок дән түрінде және кристалл түрінде, крахмалды дәндер ерекше түрде кездеседі, оның құрамында минералды және органикалық тұздар, қант, инулин, гликозидтер, алкалоидтар еріген күйде болады [4].

Организмде белгілі бір әрекеттерді (функцияларды) реттейтін өзіндік әсері бар органикалық қосылыстарды биологиялық белсенді заттар дейді. Биологиялық белсенді заттарға алкалоидтар, гликозидтер, сапониндер, илегіш заттар, флаваноидтар, шайырлар, эфир майлары, витаминдер, фитонцидтер және т.б қосылыстар жатады.

Флаваноидтар өсімдіктер әлемінде кеңінен таралған. С<sub>6</sub> – С<sub>3</sub> – С<sub>6</sub>-табиғи фенолды қосылыстарды – флаваноидтар құрайды. Көбінесе тропикалық және альпілік өсімдіктерде флаваноидтар жоғары деңгейде кездеседі. Флаваноидтар өсімдіктердің әр түрлі бөлігінде гүлінде, жапырағында, сабағында жиі кездеседі. Сонымен қатар олардың жер үсті бөлігінде, әсіресе сабағында өте аз кездеседі [5].

Илегіш заттар немесе танниндер – өсімдіктердің кез келген бөлігінде кездесетін көп атомды, азотсыз ароматты қосылыстар. Құрамында илегіш заттары бар өсімдіктерді халық шаруашылығында тері илеуге, табиғи бояғыш зат ретінде, сонымен қатар клеткадағы белокты денатурациялап, қорғаныштық альбумин қабатын түзеді. Илегіш заты бар дәрілік шикізаттар тұтқырлық қасиет көрсетеді. Сондықтан да күйген теріге шашуға, ішкі құрылыстың бұзылуына, ауыр металдар мен өсімдіктерге уланғанда қолданады [6].

**Зерттеудің мақсаты:** Тагахасум kok-saghyz Rodin өсімдігінің жер үсті, жер асты бөлігінің химиялық құрамын, биологиялық активті заттарының мөлшерін зерттеу.

## ТӘЖІРБИЕЛІК БӨЛІМ

**Зерттеудің нысаны:** Зерттеу нысаны ретінде 2017-2018 жылдың қыркүйек-қазан айларында кіші Алматы шатқалынан жинап алынған Тагахасум kok-saghyz өсімдігі алынды.

Тагахасум kok-saghyz Rodin өсімдігінің құрамындағы макро- және микроэлементтерінің мөлшері атомды-эмиссионды жартылай сандық спектрлік анализ әдісімен А. Anallyst 400 приборында анықталды [7].

Тагахасум kok-saghyz Rodin өсімдігінің химиялық құрамы физика-химиялық әдістермен анықталды. Оның құрамындағы пектинді заттар, илегіш заттар титриметриялық әдіспен, антоциандар, флаваноидтар, полифенолдар, кумариндер мен каротин фотоколориметрлік әдіспен КФК-2, КФК-3 маркалы фотоколориметрінде, белок мөлшері Кьелдаль әдісімен,

клетчатка Ермаковтың модификациясы бойынша салмақтық әдіспен анықталды [8-18].

Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің құрамындағы аминқышқылдарының мөлшерін Shimadzu LC-20AD (Жапония) сұйық хроматографында SPD-20A детекторымен (254нм) анықталды. Хроматографиялық анализді 1,2 мл/мин элюент шығынды жағдайда, колонкадағы термостаттың температурасы 40<sup>0</sup> та жүргізілді. Қозғалмалы фаза ретінде 6 мкм натрий ацетатын рН-5,5 (А компоненті) үшін, 1% ацетонитрильдің изопропил спирті қоспасы (В компоненті) үшін қолданылды.

Аспаргин, пролин, тирозин, аргинин, треонин, аланин, валин, цистеин, лейцин, фенилаланин, лизиннің стандартты үлгілері, сонымен қатар дистильденген су, ацетонитрил (ос.ч), натрий гидроксиді (ос.ч) [19, 20].

### ЗЕРТТЕУДІҢ НӘТИЖЕСІ ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ

1-кесте – Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің құрамындағы макро- және микроэлементтердің мөлшері, мг/кг

№	Шикізат атауы	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	Pb	Zn
	Элемент атауы										
1	Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің сабағы	0,20	0,30	0,41	0,57	2,84	0,27	3,81	0,87	0,15	0,38
2	Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің гүлі	0,09	3,14	0,30	0,62	1,73	0,36	3,55	0,47	0,38	0,48
3	Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің тамыры	0,11	2,55	0,23	0,74	2,75	0,32	3,68	1,80	0,39	0,32

1-кестеде байқағанымыздай Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің құрамында мырыш, темір, никель, мыс элементтерінің мөлшері көп екенін байқауымызға болады. Олардың мөлшері ШШК-дан (ПДК) аспаған.

2-кестедегі мәліметтерге сүйенсек, Taraxacum kok-saghyz Rodin сабағының сулы ерітіндісінің рН-мәні әлсіз қышқылдық ортаны көрсетсе, спиртегі ерітіндісі бейтарап ортаны көрсетеді. Ал Taraxacum kok-saghyz Rodin гүлінің судағы, спиртегі рН-мәнінен бейтарап ортаны байқаймыз. Шикізаттың ылғалдылығы мен күлділігі фармакопиялық стандарттардан ауытқымаған. Өсімдіктің экстрактивтілігі суда жоғары, ал спирт концентрациясы артқан сайын оның экстрактивтілігі төмендеген.

С-дәрумені сабағына қарағанда тамырында 2,6 есе жоғары. Каротин мөлшері керісінше тамырына қарағанда сабағында 2,5 есе көп. Ал, қышқылдылығы, антоцинадар, белок, клетчатка, кумарин, флаваноид, пектинді заттар мөлшері шамалас. Сонымен қатар қант мөлшері сабағына қарағанда тамырында 2,2 есе көп жинақталады.

## 2-кесте – Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің химиялық құрамы

Шикізат атауы		Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің сабағы	Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің тамыры
Ылғалдылығы, %		10,00	12,00
Күлділігі, %		14,00	11,00
Экстрактивтілігі	Спирт, %	40	33,30
		70	11,10
		90	8,88
	Суда, %		37,77
Қышқылдылығы, %		0,4	0,5
С дәрумені, %		7,45	19,60
Антоциандар, %		0,03	0,02
Полифенолдар, %		5,20	5,90
Белок, %		1,44	1,14
Клечатка, %		1,57	1,30
Май, %		1,02	0,91
Каротин, мкг/100г		18,02	7,17
Кумарин, %		0,13	0,10
Флаваноид, %		2,08	1,24
Пектинді заттар%		0,7	0,20
Қант, %		1,10	2,50
Илегіш заттар	Конденсирленген	1,36	0,87
	Гидролизденген	0,97	0,62

## 3-кесте – Taraxacum kok-saghyz Rodin өсімдігінің құрамындағы аминқышқылдары мөлшері, г/кг

Амин қышқылдарының атауы	Көк сағыз		
	гүлі	сабағы	тамыры
Глицин	0,85	–	2,50
Валин	–	1,48	–
Лицин	–	–	8,85
Изолейцин	–	44,99	–
Треонин	–	7,58	59,93
Серин	–	–	1,92
Пролин	3,40	4,53	7,16
Цистеин	35,14	3,28	4,23
Аспарагин	0,42	–	1,16
Фенилаланин	12,82	39,84	34,40
Тирозин	–	–	4,69
Аргинин	–	–	0,60
Лизин	1,30	4,46	1,10

3-кесте мәліметтеріне сүйенсек амин қышқылдарының мөлшері гүлімен сабағына қарағанда тамырында жоғары. Ал фенилаланин, цистеин және пролин гүлінде, сабағында және тамырында көп мөлшерде кездеседі. Графигі төменде көрсетілген.

**Қорытынды.** *Taraxacum kok-saghyz* Rodin өсімдігінің құрамында мырыш, темір, никель, мыс элементерінің мөлшері жеткілікті дәрежеде ұшырасатындығы анықталынды. Олардың мөлшері ІІІІК-дан (ІІДК) аспаған, яғни бұл өсімдікті дәрілік препарат ретінде қолдануға болады. Сонымен қатар құрамында *Taraxacum kok-saghyz* Rodin өсімдік биологиялық белсенді заттарға бай. Атап айтқанда, оның ішінде С-дәрумені, қант, пектин, флаваноидтар, каротиндер жоғары мөлшерде кездеседі.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Уәлиханова Г.Ж. Өсімдік биотехнологиясы. Екінші толықтырылған басылым. – Алматы, 2009.
- [2] Бугай С.М. Ботанические и биологические особенности кок-сагыза. – М.: Мир, 1989. – С. 53-57.
- [3] Куреннов И. Энциклопедия лекарственных растений. – М.: Мартин, 2008.
- [4] Кенесарина Н.А. Өсімдіктер физиологиясы және биохимия негіздері. – Ақмола: Аграрлық университеті, 2005. – 68 б.
- [5] Михайловна Ф.Г., Минович В.М., Геннадьевна Г.Е., Викторова М. Фитохимический анализ растительного сырья, содержащего флавоноиды. – Иркутск: ГОУ ВПО иркутский государственный медицинский университет минсоцразвития РФ, 2009. – 8 с.
- [6] Симонов Л.К., Завадский В.А., Пономарев Б.Н., Васильев Ю.И., Мурсалиева В.К., Гемеджиева Н.Г. Получение и исследование экстрактов растительного сырья, содержащих дубильные вещества // РГП Институт биологии и биотехнологии растений МОН РК. Казахский Национальный университет им. аль-Фараби. Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2012. – № 1. – С. 285-284.
- [7] Барсуков В.И. Атомный спектральный анализ. – 2005. – 132 с.
- [8] Ермакова А.И. Методы биохимического исследования растений. – Л.: Колос, 1972. – С. 141-183.
- [9] Плешков Б.П. Практикум по биохимии растений. – М.: Колос, 1976. – С. 240-242.
- [10] Фитохимический анализ растительного сырья, содержащего флаваноидов: Методические пособия фармокезии. Иркутск, 2009.
- [11] Есагулов Қ. Биологиялық химия практикумы: оқу құралы. – Алматы, 2008.
- [12] Полевого В.В., Максимова Ф.Б. Методы юиохимического анализа растений. – 120-122-66.
- [13] Гринкесвия Н.И., Сафронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений.
- [14] Филицова Г.Г., Смолич И.И. Биохимия растений: метод. Рекомендации к лабораторным занятием, задания для самост. раб. – БГУ. – 2004. – 60 б.
- [15] Дмитрий А.Ш. Использование физика-химических методов анализа для изучения химического состава, оценки качества и стандартизации корней лопуха: Автореф. дис. ... канд. фармац. наук, 15.00.02. – М., 2002. – 22 б.
- [16] Есқалиева Б.Қ. Фитопрепараттар және табиғи биологиялық белсенді заттардың химиясы. – Алматы: Қазақ университеті, 2013. – 67 б.
- [17] Клинская Е.О. Анализ способности одуванчика лекарственного (*Taraxacum officinale*) накапливать свинец и цинк // Электронный журнал: «Исследовано в России», 2009. – 2004. – С. 2210-2218. (<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/209.pdf>).



- [18] Беляков К.В. Изучения содержания полисахаридов в корнях одуванчика лекарственного. Современные проблемы фармацевтической науки и практики: Сборник научных трудов. Т. 38, ч. II. М., 1999. – 164-172-66.
- [19] Руденко А.О., Карцова Л.А. Определение важнейших аминокислот в сложных объектах биологического происхождения методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с получением фенилтиогидантионов аминокислот. – СПб., 2009. С. 254-255.
- [20] Introduction to HPLC. – Shimadzu, Japane, 2008.

## REFERENCES

- [1] Ualihanova G.Zh. Osimdik biotehnologijasy. Ekinshi tolyktyrylgan basylym. Almaty, 2009.
- [2] Bugaj S.M. Botanicheskie i biologicheskie osobennosti kok-sagyza. M.: Mir, 1989. P. 53-57.
- [3] Kurennov I. Jenciklopedija lekarstvennyh rastenij. M.: Martin, 2008.
- [4] Kenesarina N.A. Osimdikter fiziologijasy zhane biohimija negizderi. Akkmola: Agrarlyk universiteti, 2005. 68 p.
- [5] Mihajlovna F.G., Mirovich V.M., Gennad'evna G.E., Viktorovna M. Fitohimicheskij analiz rastitel'nogo syr'ja, sodержashhego flavonoidy. Irkutsk: GOU VPO irkutskij gosudarstvennyj medicinskij universitet minsocrazvitija RF, 2009. 8 p.
- [6] Simonov L.K., Zavadskij V.A., Ponomarev B.N., Vasil'ev Ju.I., Mursalieva V.K., Gemedzhieva N.G. Poluchenie i issledovanie jekstraktov rastitel'nogo syr'ja, sodержashhih dubil'nye veshhestva // RGP Institut biologii i biotehnologii rastenij MON RK. Kazahskij Nacional'nyj universitet im. al'-Farabi. Vestnik KazNU. Serija himicheskaja. 2012. № 1. P. 285-284.
- [7] Barsukov V.I. Atomnyj spektral'nyj analiz. 2005. 132 p.
- [8] Ermakova A.I. Metody biohimicheskogo issledovanija rastenij. L.: Kolos, 1972. P. 141-183.
- [9] Pleshkov B.P. Pratikum po biohimij rastenij. M.: Kolos, 1976. P. 240-242.
- [10] Fitohimicheskij analiz rastitel'nogo syr'ja, sodержashhego flavanoidov: Metodicheskie posobie farmoknezii. Irkurstk, 2009.
- [11] Esmagulov K. Biologijalyk himija praktikumy oku kuraly. Almaty, 2008.
- [12] Polevogo V.V., Maksimova F.B. Metody Biohimicheskogo analiza rastenij. P. 120-122.
- [13] Grinkeevija N.I., Safronich L.N. Himicheskij analiz Lekarstvennyh rastenij.
- [14] Filipcova G.G., Smolich I.I. Biohimija rastenij: metod. Rekomendacii k laboratornym zanjatiem, zadaniya dlja samost. Rab. BGU. 2004. 60 p.
- [15] Dmitrij Alekseevich Shmatkov, Ispol'zovanie fizika-himiskih metodov analiza dlja izuchenija himicheskogo sostava, ocenki kachestva i standartizacii kornej lopuha: Avtoref. dis. ... kand. farmac. nauk 15.00.02. M., 2002. 22 p.
- [16] Eskalieva B.K. Fitopreparattar zhane tabigi biologijalyk belsendi zattardyn himijasy. Almaty: Kazak univervsiteti, 2013. 67 p.
- [17] Klinskaja E.O. Analiz sposobnosti oduvanchika lekarstvennogo (Taraxacumofficinale) nakaplivat' svinec i cink // Jelektronnyj zhurnal: «Issledovano v Rossii». 209. 2004. P. 2210-2218. (<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/209.pdf>).
- [18] Beljakov K.V. Izuchenija sodержanija polisaharidov v kornjah oduvanchika lekarstvennogo // Sovremennye problemy farmaceuticheskoj nauki i praktiki: Sbornik nauchnyh trudov. M., 1999. Vol. 38, ch. II. P. 164-172.
- [19] Rudenko A.O., Karcova L.A. Opredelenie vazhnejshih aminokislot v slozhnyh ob'ektah biologicheskogo proishozhdenija metodom obrashhenno-fazovoj VJeZhH s polucheniem feniltiogidantionov aminokislot. SPb., 2009. P. 254-255.
- [20] Introduction to HPLC. Shimadzu, Japane, 2008.

Резюме

*К. С. Смаилова, Г. Е. Азимбаева*

СОДЕРЖАНИЕ БИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ  
В РАСТЕНИЯХ TARAXACUM KOK-SAGHYZ RODIN

В статье приведен химический состав, количество биоактивных веществ и макро-, микроэлементы надземной части растений *Taraxacum kok-saghyz Rodin*. В составе растения *Taraxacum kok-saghyz Rodin* содержится достаточное количество макро- и микроэлементов, которое не превышает предельно допустимую концентрацию. Для определения их использовали атомно-эмиссионные методы количественного спектрального анализа, прибор Anallyst. Количество макро- и микроэлементов не превышает ПДК. По данным исследований, растение содержит большое количество каротина (7-18 мкг / 100 г), полифенолов (5,20-6%), флавоноидов (1-2%) и аминокислот. Лабораторные анализы свидетельствуют, что в составе *Taraxacum kok-saghyz Rodin* содержится цинк, железо, никель, медь, которые не превышают ПДК. На основе этих данных можно рекомендовать данное растение в качестве лекарственного препарата.

**Ключевые слова:** *Taraxacum kok-saghyz Rodin*, макро- и микроэлементы, биологически активные вещества, лекарственный препарат.

Summary

*K. S. Smailova, G. E. Azimbayeva*

CONTENT OF BIOACTIVE SUBSTANCES IN PLANTS  
TARAXACUM KOK-SAGHYZ RODIN

In this article the chemical composition, number of bioactive substances and macro-micro elements of the aboveground part of *Taraxacum kok-saghyz Rodin* plants are considered. The *Taraxacum kok-saghyz Rodin* plant contains a sufficient amount of macro- and microelements. To determine them the atomic emission method of quantitative spectral analysis (Anallyst device) was used. The number of macro-micro elements does not exceed the permissible concentration – MPC. According to research the plant contains a large amount of carotene (7-18 mkg / 100 g), polyphenols (5.20-6%), flavonoids (1-2%) and amino acids. Laboratory tests show that *Taraxacum kok-saghyz Rodin* contains zinc, iron, nickel, and copper and their content does not exceed (MPC). Based on these data, it is possible to recommend this plant as a medicinal product.

**Keywords:** *Taraxacum kok-saghyz Rodin*, macro-micro elements, biologic active substance, a medicinal product.

A. A. DAULETBAKOV<sup>1,2</sup>, Ye. O. BELYANKOVA<sup>1</sup>,  
D. S. ZOLOTAREVA<sup>2</sup>, V. K. YU<sup>1,3</sup>, A. G. ZAZYBIN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Kazakh-British Technical University, Department of Chemical Engineering,  
Almaty, Republic of Kazakhstan,

<sup>2</sup>School of Chemical & Biochemical Engineering, Satbayev University,  
Almaty, Republic of Kazakhstan,

<sup>3</sup>JCS «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan

## SYNTHESIS OF IONIC COMPOUNDS BASED ON TRIMECAINE IN CLASSICAL CONDITION AND USING ALTERNATIVE METHODS

**Abstract.** This article presents the results of the synthesis of new and known ionic compounds based on 2-diethylamino-N-(2,4,6-trimethylphenyl)acetamide (trimecaine) in the classical conditions and using microwave and ultrasound activation. Syntheses of ionic compounds were performed via N-alkylation of trimecaine with iodoalkanes. The highest yields were observed when microwave irradiation was used to promote the reaction, ultrasound activation was less effective and mild yields were observed in classical conditions.

**Key words:** trimecaine, ionic compound, microwave activation, ultrasound activation.

**Introduction.** Nowadays, the study and application of alternative conditions and ways of synthesis, which consumes less energy, is an important part of green chemistry development. Alternative organic methodologies have become an important part of organic syntheses. Many new organic reaction and methods, in some cases without using catalysts or solvents, and using alternative ways like ultrasonic and microwaves irradiation discussed [1, 2]. It was proposed not to use solution-containing methods completely, since solid-phase reactions proceed efficiently and have advantages such as pollution reduction, low costs, and simplicity of the process [3, 4], even so the problems with mass transfer and reaction (especially exothermic) control arises [3]. In addition, much attention was paid to the use of effective and safe factors for chemical reactions in modern medicinal chemistry, such as ultrasound (US) [5], microwave irradiation (MW) [6]. New methods were described “on the water” using MW without any catalyst [7, 8]. Different natural and bioactive compounds, including food ingredients, cosmetic and pharmaceutical, are reacted under mild conditions with good results [9, 10]. Microwave-assisted extraction and ultrasound-assisted extraction are recognized as efficient extraction techniques that decrease time and rise yield [11]. The Lego chemistry concept [12, 13] promoted to the synthesis of modern molecules like medicines that can accelerate the process of drug production using several safety and practical reactions. The “Lego” chemistry term describes process which are based on readily available starting matters and reactants, need no solvent or nontoxic solvent like water, are high yielding, extensive for using

area, always are specific, easy to carry out and simple to separate product. Ultrasounds and microwaves are various in their working system, however, both of them can essentially optimize the chemical reaction. The using of ultrasound and microwaves has become a real chance for economical, effective and green synthetic process [14-18].

## EXPERIMENTAL PART

**1. Equipment and General Procedures.** The melting points of all ionic compounds were determined in open capillary tube on a OptiMelt (Stanford Research System). The  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra were recorded using a Varian Mercury-300 spectrometer at 25 or 30°C by using  $\text{CDCl}_3$  or  $\text{DMSO-d}_6$  as a solvent. IR spectra were recorded on a spectrometer «Nicolet 5700 FT-IR» using KBr pellets. The progress of reactions and purity of products were checked using the TLC method on silica gel plates (Sigma Aldrich®, Germany) with iodine vapors development. The diethylether:ethanol mixtures (4:1 V/V and 5:1 V/V) were used as eluents. The TLC spots on the developed plates were observed in UV light ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ). All reactants and solvents from Sigma Aldrich®. An ultrasonic probe from Cole Parmer (50–60 Hz, 0–240 W) and a domestic microwave generator (0–800 W) were used for the reaction. The separation and purification of substances was carried out by crystallization from appropriate solvents.

Initial compound 2-diethylamino-N-(2,4,6-trimethylphenyl)acetamide (trimecaine free base) was synthesized from commercially available hydrochloride by neutralization with the potassium carbonate. 0.01 Mole (2.845 g) of trimecaine hydrochloride was dissolved in 20 mL of water. The initial solution of trimecaine hydrochloride had  $\text{pH} < 7$ , so potassium carbonate was added till  $\text{pH} = 9$ . The extraction was carried out three times with benzene. The extract obtained was dried with anhydrous calcium chloride for 12 h. The solvent was removed by simple distillation. The product was dried for two h in vacuum at 80°C. The yield of trimecaine free base is 2.168 g (87.43%).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 170.93 (s, C=O); 136.81 (s, C- $\text{CH}_{3\text{aromatic}}$ ); 134.93 (s, C- $\text{CH}_3$ ); 131.33 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic-NH}}$ ); 129.03 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}$ ); 57.54 (s, CO- $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 49.07 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ); 21.02 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic-CH}_3}$ ); 18.56 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic-CH}_3}$ ); 12.77 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 8.84 (s, N-H); 6.89 (s,  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ); 3.21 (s, CO- $\text{CH}_2\text{-N}^+$ ); 2.65, 2.66, 2.68 ( $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 3.15 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ); 2.19 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic-CH}_3}$ ); 2.08 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic-CH}_3}$ ); 1.30, 1.28, 1.26 (t,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ). Calculated for  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ , %: C, 72.58; H, 9.68; N, 11.29; O, 6.45. Found %: C, 72.04; H, 9.86.

### 2. Synthesis of trimecaine based ionic compounds.

**2.1. Classical method.** Into the 100 mL flask 15 mL of acetonitrile was added and 0.01 mol of trimecaine was dissolved. Thereafter the solution of 0.011 mol of iodoalkane was added and the resulted solution was kept under the reflux.

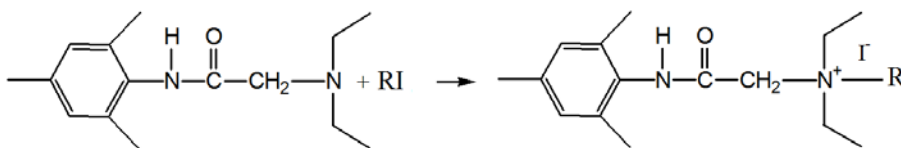


Figure 1 – Synthesis of trimecaine iodoalkanes

Table 1 – The reaction time for N-alkylation of trimecaine in classical method

Iodoalkane*	Time, min
Iodomethane	90
Iodoethane	120
1-Iodopropane	150
1-Iodobutane	180
1-Iodo-2-methylpropane	180
1-Iodohexane	240
*Trimecaine:iodoalkane mole ratio is 0.01:0.011.	

After the process was completed, the volume of solution was reduced twice by evaporation and was cooled down. The obtained isolated product was separated and purified by crystallization and the purity of product was checked by the TLC using a mixture of diethyl ether and ethanol (4:1 or 5:1) as an eluent.

2.2. *Ultrasound method.* Into the 100 mL flask 15 mL of acetonitrile was added and 0.01 mol of trimecaine was dissolved. Thereafter the solution of 0.011 mol of iodoalkane was added and the reaction mixture was placed in a US reactor and the contents reacted under US conditions characterized by the following parameters: US = 240 W at 30–40 °C.

Table 2 – The reaction time for N-alkylation of trimecaine in US method

Iodoalkane*	Time, min
Iodomethane	30
Iodoethane	40
1-Iodopropane	50
1-Iodobutane	60
1-Iodo-2-methylpropane	60
1-Iodohexane	120
*Trimecaine:iodoalkane mole ratio is 0.01:0.011.	

After the process was complete, the volume of solution was reduced twice by evaporation and was cooled down. The obtained isolated product was separated and purified by crystallization and the purity was checked by the TLC using a mixture of diethyl ether and ethanol (4:1 or 5:1) as an eluent.

2.3. *Microwave Method.* Into the 100 mL flask 15 mL of acetonitrile was added and 0.01 mol of trimecaine was dissolved. Thereafter the solution of 0.011 mol of iodoalkane was added and the reaction mixture was placed in a MW reactor and the contents reacted under MW conditions at 80 W.

Table 3 – The reaction time for N-alkylation of trimecaine in MW method

Iodoalkane*	Time, min
Iodomethane	1
Iodoethane	1.5
1-Iodopropane	3
1-Iodobutane	6
1-Iodo-2-methylpropane	6
1-Iodohexane	10
*Trimecaine:iodoalkane mole ratio is 0.01:0.011.	

After the process was complete, the volume of solution was reduced twice by evaporation and was cooled down. The obtained isolated product was separated and purified by crystallization and the purity was checked by the TLC using a mixture of diethyl ether and ethanol (4:1 or 5:1) as an eluent.

### 3. Spectral and other data for the synthesized compounds.

Trimecaine iodomethane (N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-methyl-oxoethanamonium iodide) was separated as white crystals after crystallization process. M.p. 205-207.°C. IR (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 3173 (N-H) 1692 (C=O amide), 1527 ( $\text{C}_{\text{aromatic}}=\text{C}_{\text{aromatic}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 30°C)  $\delta$ , ppm: 162.52 (s, C=O); 136.78 (s,  $\text{CH}_3$ ); 135.20 (s,  $\text{CH}_3$ ); 131.27 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-NH}$ ); 129.02 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}$ ); 59.05 (s,  $\text{CO-CH}_2\text{-N}^+$ ); 57.94 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 48.46 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ); 21.02 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 18.55 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 8.37 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 30°C)  $\delta$ , ppm: 9.81 (s, N-H); 6.87 (s,  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ); 4.27 (s,  $\text{CO-CH}_2\text{-N}^+$ ); 3.52, 3.54, 3.56 ( $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 3.15 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ); 2.19 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 2.08 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 1.30, 1.28, 1.26 (t,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ). Mass-spectrum: cation  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}^+$ , 263.2. Calculated for  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{OI}$ , %: C, 49.23; H, 6.92; N, 7.18; O, 4.1; I, 32.56. Found %: C, 48.96; H, 7.01.

Trimecaine iodoethane (N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-ethyl-oxoethanamonium iodide) was separated as white crystals after crystallization process. M.p. 195-197.°C. IR (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 3172 (N-H) 1693 (C=O amide), 1526 ( $\text{C}_{\text{aromatic}}=\text{C}_{\text{aromatic}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$ , ppm: 162.49 (s, C=O); 136.71 (s,  $\text{CH}_3$ ); 135.22 (s,  $\text{CH}_3$ ); 131.25 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-NH}$ ); 129.01 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}$ ); 59.04 (s,  $\text{CO-CH}_2\text{-N}^+$ ); 57.92 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 48.41 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ); 21.03 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 18.54 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 8.36 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$ , ppm: 9.82 (s, N-H); 6.87 (s,  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ); 4.26 (s,  $\text{CO-CH}_2\text{-N}^+$ ); 3.51, 3.53, 3.55 ( $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 3.14 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ); 2.18 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 2.07 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 1.31, 1.29, 1.27

(t, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). Mass-spectrum: cation C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 277.2. Calculated for C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>OI, %: C, 50.49; H, 7.18; N, 6.93; O, 3.96; I, 31.43. Found %: C, 49.95; H, 7.19.

Trimecaine 1-iodopropane (N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-propyl-oxoethanamonium iodide) was separated as pale yellow crystals after crystallization process. M.p. 161-163°C. IR (KBr), cm<sup>-1</sup>: 3171 (N-H) 1691 (C=O amide), 1528 (C<sub>aromatic</sub>=C<sub>aromatic</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ, ppm: 162.51 (s, C=O); 136.75 (s, CH<sub>3</sub>); 135.20 (s, CH<sub>3</sub>); 131.27 (s, C<sub>aromatic</sub>-NH); 129.02 (s, C<sub>aromatic</sub>); 59.05 (s, CO-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 57.94 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 48.42 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 21.03 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 18.55 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 8.37 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ, ppm: 9.81 (s, N-H); 6.87 (s, H<sub>aromatic</sub>); 4.27 (s, CO-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 3.53, 3.54, 3.55 (N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.16 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 2.19 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.08 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.30, 1.26, 1.24 (t, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). Mass-spectrum: cation C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 291.1. Calculated for C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>OI, %: C, 51.67; H, 7.42; N, 6.70; O, 3.83; I, 30.38. Found %: C, 50.91; H, 7.47.

Trimecaine 1-iodobutane (N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-butyl-oxoethanamonium iodide) was separated as yellow crystals after crystallization process. M.p. 145-147 °C. IR (KBr), cm<sup>-1</sup>: 3174(N-H) 1692 (C=O amide), 1529 (C<sub>aromatic</sub>=C<sub>aromatic</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ, ppm: 162.51 (s, C=O); 136.75 (s, CH<sub>3</sub>); 135.20 (s, CH<sub>3</sub>); 131.27 (s, C<sub>aromatic</sub>-NH); 129.02 (s, C<sub>aromatic</sub>); 59.05 (s, CO-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 57.94 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 48.42 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 21.03 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 18.55 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 8.37 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ, ppm: 9.81 (s, N-H); 6.87 (s, H<sub>aromatic</sub>); 4.27 (s, CO-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 3.53, 3.54, 3.55 (N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.16 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 2.19 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.08 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.30, 1.26, 1.24 (t, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). Mass-spectrum: cation C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 305.4. Calculated for C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>OI, %: C, 52.77; H, 7.64; N, 6.48; O, 3.70; I, 29.40. Found %: C, 51.83; H, 7.91.

Trimecaine 1-iodo-2-methylpropane (N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-isobutyl-oxoethanamonium iodide) was separated as pale yellow crystals after crystallization process. M.p. 153-155 °C. IR (KBr), cm<sup>-1</sup>: 3173 (N-H) 1693 (C=O amide), 1528 (C<sub>aromatic</sub>=C<sub>aromatic</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ, ppm: 162.51 (s, C=O); 136.75 (s, CH<sub>3</sub>); 135.20 (s, CH<sub>3</sub>); 131.27 (s, C<sub>aromatic</sub>-NH); 129.02 (s, C<sub>aromatic</sub>); 59.05 (s, CO-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 57.94 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 48.42 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 21.03 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 18.55 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 8.37 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ, ppm: 9.81 (s, N-H); 6.87 (s, H<sub>aromatic</sub>); 4.27 (s, CO-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>); 3.53, 3.54, 3.55 (N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.16 (s, N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>); 2.19 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.08 (s, C<sub>aromatic</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.30, 1.26, 1.24 (t, N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). Mass-spectrum: cation C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 305.4. Calculated for C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>OI, %: C, 52.77; H, 7.64; N, 6.48; O, 3.70; I, 29.40. Found %: C, 51.81; H, 7.89.

Trimecaine 1-iodohexane (N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-hexyl-oxoethanamonium iodide) was separated as yellow crystals after crystallization process.

M.p. 193-195.°C. IR (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 3174 (N-H) 1694 (C=O amide), 1530 ( $\text{C}_{\text{aromatic}}=\text{C}_{\text{aromatic}}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$ , ppm: 162.49 (s, C=O); 136.73 (s,  $\text{CH}_3$ ); 135.20 (s,  $\text{CH}_3$ ); 131.27 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-NH}$ ); 129.02 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}$ ); 59.05 (s,  $\text{CO-CH}_2\text{-N}^+$ ); 57.94 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 48.42 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ); 21.03 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 18.55 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 8.37 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$ , ppm: 9.81 (s, N-H); 6.87 (s,  $\text{H}_{\text{aromatic}}$ ); 4.27 (s,  $\text{CO-CH}_2\text{-N}^+$ ); 3.53, 3.54, 3.55 ( $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 3.16 (s,  $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ); 2.17 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 2.06 (s,  $\text{C}_{\text{aromatic}}\text{-CH}_3$ ); 1.30, 1.26, 1.24 (t,  $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ). Mass-spectrum: cation  $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}^+$ , 333.1. Calculated for  $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{OI}$ , %: C, 54.78; H, 8.04; N, 6.08; O, 3.48; I, 27.61. Found %: C, 53.97; H, 8.13.

## RESULTS AND DISCUSSION

The use of alternative activation factors, ultrasound (US) or microwaves (MW) become very promising and desirable in synthetic methodologies for the efficient and rapid production of organic ionic compounds. In addition to saving energy, these green technologies contribute to faster and more selective conversions. The examples presented in the literature [14-18] clearly show that microwave irradiation and ultrasound, is a practically harmless technological innovation, deserves wide attention in the field of fine chemical and chemical industry. Although the mechanisms of cavitation and microwave effects are not fully understood, processes requiring improved heat transfer and mass transfer will benefit from these green technologies [19]. The results of the alkylation reaction carried out in this work under various reaction conditions confirmed the trends in the literature, and the best results obtained were collected and presented in table 4.

In the beginning, trimecaine base was reacted under classical conditions (heating under the reflux) using acetonitrile as a solvent. These reactions give only moderate yields while the reaction time is long. The classical condition promoted the alkylation reaction, but the use of microwaves and ultrasound waves proved to be more effective in reducing the reaction time and increase the chemical efficiency (yield of the product). In all the reactions, identical molar ratio of reactants was used, corresponding to the reaction equation. In all the cases acetonitrile was used as a solvent and all the reagents were soluble. Electromagnetic radiation with a frequency in the range from 0.3 to 300 GHz, heats the substance using a dielectric mechanism, which may include dipolar polarization and ionic conductivity. It is the ability of a material to absorb MW energy and convert it into heat that causes mass heating; temperature of the entire sample rises simultaneously, in stark contrast to conventional conductive heating [20]. Although non-thermal heating and ultrasonic waves are among the simplest, cheapest, and most valuable tools in applied chemistry. Besides saving energy, these green methods contribute to faster and more selective transformations. The device is often subject to additional hazard restrictions. However, recent events suggest that such combination is certainly possible and safe starting from simple



Table 4 – The parameters of N-alkylation reaction

Reagents		Products	Synthesis/reaction conditions	Time/min	Yield, %
2-diethylamino-N-(2,4,6-trimethylphenyl)acetamide (trimecaine)	CH <sub>3</sub> I	N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-methyl-oxoethanamonium iodide	Classical conditions	90	45
			US activation	30	70
			MW activation	1	87
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-ethyl-oxoethanamonium iodide	Classical conditions	120	42
			US activation	40	65
			MW activation	1.5	83
	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-propyl-oxoethanamonium iodide	Classical conditions	150	39
			US activation	50	66
			MW activation	3	80
	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-butyl-oxoethanamonium iodide	Classical conditions	180	33
			US activation	60	57
			MW activation	6	71
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> I	N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-isobutyl-oxoethanamonium iodide	Classical conditions	180	39
			US activation	60	61
			MW activation	6	76
	1-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> I	N,N-Diethyl-2-(mesitylamino)-N-hexyl-oxoethanamonium iodide	Classical conditions	240	27
			US activation	120	46
			MW activation	10	62

modifications to flow systems that are suitable for automation and scaling. The effects are more visible for reactions in which the transition state is more polar than the ground state [21]. It is generally accepted that the increase in speed is largely due to thermal effects. In fact, the average photon energy in the microwave area is even lower than the transmitted energy of Brownian motion. A final note also applies to the US in its practical range from 20 to 100 kHz, the rotational or vibrational molecular states do not even change as ultrasonic frequencies. US is not absorbed by individual molecules, although it is partially converted into heat. Accordingly, the frequency effects that are sometimes observed cannot be easily rationalized. Ultrasonic effects come from a unique nonlinear phenomenon of cavitation, i.e. micrometer-sized creation, growth and destruction of bubbles which are generated when a pressure wave of sufficient intensity propagates through the fluid. Bubble explosion creates the local conditions of thousands of degrees Kelvin and hundreds of atmospheres are

accompanied by shock waves of extremely short duration [22]. In other words, cavitation can be seen as a quasi-adiabatic process that releases enough kinetic energy to trigger chemical reactions. Although it is still poorly understood, current theory (commonly referred to as the theory of hot spots) explains the majority of experimental observations, such as fragmentation of particles, splitting of radicals and the formation of excited species as a result of pyrolytic cleavage of solvent or substrate molecules [23]. In fact, cavitation is more dependent on physical properties, such as vapor pressure, viscosity and surface tension, compared to chemical characteristics commonly evaluated (acidity/basicity or polarity). Although practicing microwave ovens often refer to the existence of hot spots, it is still unclear whether they represent cavitation media. In chemistry MW, hot spots should be understood as hot areas approaching molecular measurements that arise due to heterogeneities electromagnetic field. They cause a nonlinear dependence of the thermal and electromagnetic properties of the heated material on temperature [24]. Also, bond strength affect the reactivity of iodoalkanes. By increasing weight of radical, bond between carbon and iodine getting stronger:

Bond strength:  $\text{CH}_3\text{—I} < \text{C}_2\text{H}_5\text{—I} < \text{C}_3\text{H}_7\text{—I} < \text{C}_4\text{H}_9\text{—I} < \text{C}_6\text{H}_{13}\text{—I}$ .

Stronger bonds are more difficult to break, making them less reactive. So iodomethane most reactive and reactivity decreases by increasing carbon number in radical.

In all the cases studied the reaction time for the synthesis of particular trimecaine alkyl derivative decreases with changing classical reaction conditions (reflux) to US activation and further to MW activation. Also, the yield of the reaction product increases in the same order. Due to the following observations it is possible to choose MW activation as the most potent method for the synthesis of ionic derivatives of trimecaine.

**Conclusion.** Therefore, the results of the experiments performed confirmed the positive effect of non conventional reaction conditions. In this study, we analyzed the reactions of N-alkylation of trimecaine with iodoalkanes that can be used for rapid production of ionic compounds. Ultrasonic and microwave processes can successfully compete with classical synthesis methods. Results of our study confirm the literature data describing tendency of growing effectiveness of reaction assistance in the sequence: classical method, ultrasound activation and microwave activation. The obtained ionic compounds can be successfully used in further transformations with other active molecules, effective plant growth stimulants and production of drugs.

## REFERENCES

- [1] Gawande M.B., Bonifácio V.D., Luque R., Branco P.S., Varma R.S. Solvent-free and catalysts-free chemistry // A benign pathway to sustainability. *ChemSusChem*. 2014. N 7. P. 24-44.
- [2] Calcio G.E., Manzoli M., Carnaroglio D., Wu Z., Grillo G., Rotolo L., Medlock J., Bonrath W., Cravotto G. Sonochemical preparation of alumina-spheres loaded with Pd nanopar-

ticles for 2-butyne-1,4-diol semi-hydrogenation in a continuous flow microwave reactor // RSC Adv. 2018. N 8. P. 7029-7039.

[3] Tanaka K., Toda F. *Solvent-Free Organic Synthesis* // Chem. Rev. 2000. N 100. P. 1025-1074.

[4] Maiuolo L., De Nino A., Merino P., Russo B., Stabile G., Nardi M., D'Agostino N., Bernardi T. Rapid, efficient and solvent free microwave mediated synthesis of aldo- and keto-nitrones // Arab. J. Chem. 2016. N 9. P. 25-31.

[5] Santos H.M., Lodeiro C., Capelo-Martinez J. *Ultrasounds in Chemistry // Analytical Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KgaA; Weinheim, Germany. 2009. ISBN 10. P. 1-16.

[6] Kappe C.O. *Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. N 43. P. 6250-6284.

[7] Nardi M., Herrera Cano N., Costanzo P., Oliverio M., Sindona G., Procopio A. Aqueous MW eco-friendly protocol for amino group protection // RSC Adv. 2015. N 5. P. 18751-18760.

[8] Oliverio M., Nardi M., Cariati L., Vitale E., Bonacci S., Procopio A. "On Water" MW-Assisted Synthesis of Hydroxytyrosol Fatty Esters // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. N 4. P. 661-665.

[9] Oliverio M., Costanzo P., Nardi M., Calandrucchio C., Salerno R., Procopio A. Tunable microwave-assisted method for the solvent-free and catalyst-free peracetylation of natural products // Beilstein J. Org. Chem. 2016. N 12. P. 2222-2233.

[10] Nardi M., Bonacci S., Cariati L., Costanzo P., Oliverio M., Sindona G., Procopio A. Synthesis and antioxidant evaluation of lipophilic oleuropein aglycone derivatives // Food Funct. 2017. N 8. P. 4684-4692.

[11] Cravotto G., Boffa L., Mantegna S., Perego P., Avogadro M., Cintas P. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves // Ultrason. Sonochem. 2008. N 15. P. 898-902.

[12] Woerly E.M., Roy J., Burke M.D. Synthesis of Most Polyene Natural Product Motifs Using Just 12 Building Blocks and One Coupling Reaction // Nat. Chem. 2014. N 6. P. 484-491.

[13] Pawelczyk A., Sowa-Kasprzak K., Olender D., Zaprutko L. Molecular Consortia-Variou Structural Concepts and Powerful Approach in More Effective Therapeutics Synthesis // Int. J. Mol. Sci. 2018. N 19. P. 1104.

[14] Peng Y., Song G. Simultaneous Microwave and Ultrasound Irradiation: A Rapid Synthesis of Hydrazides // Green Chem. 2001. N 3. P. 302-304.

[15] Cravotto G., Cintas P. The Combined Use of Microwaves and Ultrasound: Improved Tools in Process Chemistry and Organic Synthesis // Chem. Eur. J. 2007. N 13. P. 1902-1909.

[16] Martina K., Tagliapietra S., Bargre A., Cravotto G. Combined Microwaves/Ultrasound, a Hybrid Technology. Top. Curr. // Chem. 2016. N 10. P. 374-379.

[17] Leonellia C., Mason T.J. Microwave and Ultrasonic Processing: Now a Realistic Option for Industry // Chem. Eng. Process. 2010. N 49. P. 885-900.

[18] Zbancioc G., Zbancioc A.M., Mangalagiu I.I. Ultrasound and Microwave Assisted Synthesis of Dihydroxyacetophenone Derivatives with or without 1,2-Diazine Skeleton. Ultrason // Sonochem. 2014. N 21. P. 802-811.

[19] Ragaini V., Pirola C., Borrelli S., Ferrari C., Longo I. Simultaneous Ultrasounds and Microwave New Reactor: Detailed Description and Energetic Considerations. Ultrasonics // Sonochem. 2012. N 19. P. 872-876.

[20] Kappe O. Angew. Chem. 2004, 116, 6408-6443; Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6250-6284.

[21] Perreux L., Loupy A. Tetrahedron 2001, 57, 9199-9223.

[22] Suslick K.S., Crum L.A. in *Encyclopedia of Acoustics* (Ed.: M. J. Crocker), Wiley, New York, 1997, pp. 271-282.

[23] Cravotto G., Cintas P. Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 180-196.

[24] Chen C.G., Hong P.J., Dai S.H., Kan J.D. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995, 91, 1179-1180.

**Резюме**

*А. А. Даулетбаков, Е. О. Белянкова, Д. С. Золотарева, В. К. Ю, А. Г. Зазыбин*

**ТРИМЕКАИН НЕГІЗІНДЕ  
ИОНДЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ КЛАССИКАЛЫҚ ЖӘНЕ  
БАЛАМА ЖОЛДАР АРҚЫЛЫ СИНТЕЗДЕУ**

Мақалада 2-диэтиламино-N-(2,4,6-триметилфенил)ацетамид (тримекаин) негізінде микротолқын мен ультрадыбыстық активтендіруді қолдану арқылы жана және белгілі иондық қосылыстардың синтезі туралы баяндалады. Иондық қосылыстардың синтезі тримекаинді йодалқандармен N-алкилдеу арқылы жүзеге асырылды. Ең жоғарғы шығым микротолқынды сәулеленуді қолданылған кезде байқалды. Ультрадыбыстық активтендіруде шығым орташа, ал классикалық жағдайда реакция өнімі төмен шығымды көрсетті.

**Түйін сөздер:** тримекаин, иондық қосылыс, микротолқынды және ультрадыбысты активтендіру.

**Резюме**

*А. А. Даулетбаков, Е. О. Белянкова, Д. С. Золотарева, В. К. Ю, А. Г. Зазыбин*

**СИНТЕЗ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТРИМЕКАИНА  
В КЛАССИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МЕТОДОВ**

В работе приведены результаты синтеза новых и известных ионных соединений на основе 2-диэтиламино-N-(2,4,6-триметилфенил) ацетамида (тримекаин), которые были получены в классических условиях, а также с использованием микроволновой и ультразвуковой активации, путем N-алкилирования тримекаина йодалканами. Самые высокие выходы продуктов наблюдались при микроволновом облучении реакционных смесей. Тогда как активация ультразвуком была чуть менее эффективной по сравнению с микроволновой. Наименьший выход продуктов получен при проведении реакции в классических условиях при нагревании реакционной смеси при температуре кипения растворителя.

**Ключевые слова:** тримекаин, ионное соединение, микроволновая и ультразвуковая активация.

УДК 54-44/661.715.2/665.612.2

*С. Р. КОНУСПАЕВ*<sup>1</sup>, *А. В. ВОСМЕРИКОВ*<sup>2</sup>, *Д. Б. КАРИМОВА*<sup>1</sup>,  
*Л. Н. ВОСМЕРИКОВА*<sup>2</sup>, *А. А. ВОСМЕРИКОВ*<sup>2</sup>, *А. Т. АЙТЖАН*<sup>1</sup>, *Е. Д. АШИМОВА*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-БУТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ RhH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub> В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ**

**Аннотация.** Представлены результаты превращения н-бутана на нанесенных родиевых катализаторах в стационарном режиме в интервале температуры 400–600 °С, при атмосферном давлении и объемной скорости подачи н-бутана 250 ч<sup>-1</sup>. В качестве носителей использовали  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (силикагель), катализаторы готовили по влагоемкости носителей, содержание родия составляло 1 и 3 %. Перед началом эксперимента катализаторы восстанавливали водородом непосредственно в самом реакторе. Показано, что наряду с дегидрированием н-бутана параллельно протекает процесс крекинга, приводящий к образованию как олефинов (этилен, пропилен, бутен-1, цис- и транс-бутены-2), так и алканов (метан, этан, пропан, изобутан). В контактных газах содержится водород, эквивалентный количеству продуктов дегидрирования и деструкции. В следовых количествах в газовой фазе присутствуют несконденсированные жидкие продукты, такие как пентан и ароматические соединения. Полученные катализаторы исследовались методами электронной микроскопии с определением элементного состава отдельных участков на их поверхности и низкотемпературной адсорбции азота с определением площади удельной поверхности (БЭТ).

**Ключевые слова:** катализатор, родий, оксид алюминия, оксид кремния, дегидрирование, алканы, н-бутан, олефины.

**Введение.** На сегодняшний день химическую индустрию невозможно представить без производства низших олефинов, которые являются исходным сырьем для процессов полимеризации, химических и нефтехимических синтезов, а потребность в них неуклонно растет. Прямым способом получения олефинов остается дегидрирование алканов, содержащихся в нефти и природном газе. Несмотря на многолетнюю историю производства мономеров, создание новых активных, селективных и энергосберегающих катализаторов остается актуальной задачей и их активный поиск не прекращается до сих пор. Преимущество каталитического дегидрирования заключается в том, что с помощью правильно подобранного катализатора можно прямым путем получать и олефины, и водород.

На сегодня существуют две промышленные технологии каталитического дегидрирования: Oliflex и Cattoffin [1], однако исследования с целью получения новых более эффективных катализаторов не прекращаются. Реакции гидрирования и дегидрирования – прямые и обратные реакции и могут проходить на одних и тех же катализаторах [2, 3]. При

низких температурах, обычно до 200 °С, протекает реакция гидрирования, как экзотермическая реакция, а при высоких температурах – выше 300 °С, протекает эндотермическая реакция дегидрирования с поглощением тепла. Механизм этих реакций имеет много общего, так, реакции в присутствии окислителя в восстановительной среде проходят через образование полу-гидрированной формы [3].

Ранее в обзорной статье нами было показано [4], что среди металлов платиновой группы очень мало информации об использовании родиевых катализаторов в процессе дегидрирования, лишь в работах [5-7] приводятся сведения о дегидрировании алканов на родиевых катализаторах. Авторы [5] предлагают использовать для дегидрирования легких углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> катализаторы, содержащие 0,01–2,0 % металла платиновой группы, в том числе и родий, но выход олефинов в работе не приводится. В патенте [6] предложен одностадийный способ получения металл-углеродных наноконкомпозитов для дегидрирования углеводородов, представляющих собой материалы на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и металлов платиновой группы, среди которых используется родий. В работе [7] предлагается дегидрирование изобутана в изобутен на катализаторе Rh-Sn/SiO<sub>2</sub> и отмечено, что образец Rh/SiO<sub>2</sub> имеет низкую селективность по отношению к изобутену, лишь после добавления олова в катализатор в виде соли тетрабутилата (SnBu<sub>4</sub>) селективность образования изобутена увеличивается до 90 %.

Целью настоящей работы являлось установление особенностей и закономерностей превращения н-бутана на нанесенных родиевых катализаторах, что будет способствовать созданию новых эффективных катализаторов для получения олефинов и водорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы 1 и 3 % Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Rh/SiO<sub>2</sub> готовили методом пропитки по влагоемкости носителей. Вначале отбирали на ситах фракции 1,5-1,7 мм образцов γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, и прокалили их в муфельной печи при 400 °С в течение 4-х часов. Затем определяли влагоемкость носителей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, растворяли соль RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O в объеме воды влагоемкости носителя и оставляли на 12 ч. После пропитки катализаторы сушили на воздухе при периодическом перемешивании, затем помещали в сушильный шкаф на 2 ч при 120 °С. Полученные катализаторы восстанавливали в токе водорода при 350 °С в течение 4-х часов, используя муфельную печь «Nabertherm B180».

Каталитическое дегидрирование н-бутана проводили на стендовой установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Температуру процесса варьировали от 400 до 600 °С, объемная скорость подачи исходного сырья составляла 250 ч<sup>-1</sup>. В реактор с внутренним диаметром 12 мм загружали 5,0 см<sup>3</sup> катализатора. Газ из баллона подавали в реактор сверху вниз с помощью регулятора расхода газа. С помощью электрической печи происходило равномерное нагревание

реактора с размещенным в нем катализатором. Процесс вели непрерывно в течение 30 мин при каждой температуре, анализ продуктов реакции проводили через одинаковые промежутки времени для всех катализаторов.

Образующиеся продукты реакции направлялись в блок разделения, состоящий из прямооточного холодильника и сепаратора высокого давления. В наших экспериментах жидкие продукты либо не образовывались, либо присутствовали в следовых количествах в газовой фазе. Образующиеся газообразные продукты направлялись в вытяжную систему, а также параллельно поступали в систему аналитического контроля. Продукты реакции анализировались методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Для определения состава газовой фазы использовались колонки: капиллярная GS-Gas-Pro (60 м x 0,32 мм, мезопористый силикагель) и набивная Carbosieve S-II (4 м x 2 мм, угольное молекулярное сито).

Для определения равномерности распределения металла на поверхности носителя и элементного состава в выбранных точках катализатора использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Микроснимки катализаторов сделаны на электронном микроскопе JSM-6610LV. Электронно-микроскопические снимки исследованных катализаторов получены при ускоряющем напряжении 20 кВ, разрешением от 1 до 500 мкм. Химический состав определялся разрешением 1 мкм, где при облучении пучком электронов помимо вторичных, отраженных электронов испускаются характеристические рентгеновские излучения, которые позволяют определить элементный состав образца. Снимали в нескольких спектрах катализатора чтобы показать, как распределился металл на поверхности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены данные по влиянию температуры процесса превращения н-бутана на образцах 1 и 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на конверсию, выход олефиновых углеводородов и селективность образования продуктов реакции. Как видно из приведенных данных, на образце 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заметное превращение н-бутана начинается при температуре реакции 500 °С и выше. С повышением температуры конверсия н-бутана увеличивается и при 600 °С достигает 45 %. Заметное образование олефиновых углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> начинается при 550 °С, а максимальный их выход (26,4%) достигается при 600 °С, при этом селективность образования низших олефинов составляет 58,8 %.

Аналогичные зависимости основных показателей процесса превращения н-бутана в олефиновые углеводороды от температуры наблюдаются для образца 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но он проявляет более низкую каталитическую активность по сравнению с образцом 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так, выход и селективность образования олефиновых углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на нем при 600 °С составляет соответственно 14,1 и 40,7 % при конверсии н-бутана 35 %.

Таблица 1 – Основные показатели процесса превращения н-бутана на катализаторах  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих родий

Катализатор	Т, °С	X, %	Y, %	S, %	Селективность, % мас.						
					водород	алканы C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	этилен	пропилен	бутены	алканы C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	арены
1 % Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	6	2,3	37,2	4,3	38,4	0,6	4,7	31,9	20,0	–
	450	7	3,2	46,4	5,8	35,1	0,7	4,8	40,9	12,8	–
	500	10	4,4	42,9	4,9	29,2	0,5	4,0	38,4	8,2	14,8
	550	21	10,3	48,6	4,0	31,3	0,6	7,3	40,7	5,3	10,9
	600	45	26,4	58,8	3,4	29,2	6,3	17,1	35,4	4,8	3,8
3 % Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	6	1,3	21,4	5,7	57,7	0,3	1,8	19,3	15,2	–
	450	9	1,5	16,9	2,7	70,9	0,1	0,7	16,1	9,4	–
	500	14	1,9	13,8	2,8	61,1	0,1	0,4	13,3	5,7	16,5
	550	19	3,2	16,7	3,7	64,1	0,1	0,6	16,0	4,7	10,9
	600	35	14,1	40,7	3,3	46,2	0,5	10,9	29,3	4,7	5,2

*Примечание.* Т – температура реакции; X – конверсия; Y – выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; S – селективность образования олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

Данные по составу продуктов превращения н-бутана на катализаторах 1 и 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в таблице 2. Следует отметить, что наряду с дегидрированием н-бутана идут параллельные реакции крекинга н-бутана с образованием метана, этана и пропана и изомеризации н-бутана в изобутан, а также последовательные реакции олигомеризации, дегидроциклизации и ароматизации промежуточных продуктов.

Из олефинов в составе образующихся продуктов реакции содержатся этилен, пропилен, бутен-1, а бутен-2 находится в виде цис- и трансизомеров. В газовой фазе присутствуют следовые количества пентана и изопентана, а при температуре 500 °С и выше наблюдается образование в незначительных количествах ароматических углеводородов (бензол, толуол). С ростом температуры процесса в продуктах превращения н-бутана на этих катализаторах увеличивается содержание метана, этана и олефинов, а выход алканов C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> уменьшается, в основном, за счет превращения н-бутана. Выход ароматических углеводородов с повышением температуры процесса изменяется незначительно.

При сопоставлении результатов, полученных на этих катализаторах в процессе превращения н-бутана, можно отметить следующий факт: на образце 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется больше продуктов крекинга, а на катализаторе 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – олефиновых углеводородов. В составе образующихся на образце 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 600 °С олефинов преобладают бутены (15,9 %), выход пропилена составляет 7,7 %, а этилена 4,4 %.



Таблица 2 – Состав продуктов превращения н-бутана на катализаторах  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащих родий

Катализатор	Т, °С	X, %	Выход продуктов конверсии, % мас.							
			водород	метан	этан	этилен	пропилен	бутены	алканы C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	арены
1 % Rh/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	400	6	0,3	1,8	0,6	0,04	0,3	2,0	95,1	–
	450	7	0,4	2,2	0,2	0,05	0,3	2,9	93,9	–
	500	10	0,5	2,8	0,2	0,05	0,4	4,0	90,5	1,5
	550	21	0,9	5,6	1,1	0,12	1,6	8,7	79,8	2,3
	600	45	1,5	8,7	4,4	2,85	7,7	15,9	57,3	1,7
3 % Rh/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	400	6	0,3	3,3	0,2	–	0,1	1,2	94,9	–
	450	9	0,2	6,2	0,1	–	0,1	1,4	91,9	–
	500	14	0,4	8,3	0,1	–	0,1	1,8	87,0	2,3
	550	19	0,7	12,1	0,3	–	0,1	3,1	81,5	2,1
	600	35	1,2	13,6	2,4	0,2	3,8	10,1	67,0	1,8

*Примечание.* Т – температура реакции; X – конверсия.

Результаты по превращению н-бутана на образцах  $\text{SiO}_2$ , содержащих 1 и 3 % родия, представлены в таблицах 3 и 4. Общей закономерностью, как и для катализаторов Rh/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , является то, что с ростом температуры увеличивается конверсия н-бутана, которая при 600 °С на образце 3 % Rh/ $\text{SiO}_2$  достигает 33 %, а на катализаторе 1 % Rh/ $\text{SiO}_2$  – 28 %. В то же

Таблица 3 – Основные показатели процесса превращения н-бутана на катализаторах  $\text{SiO}_2$ , содержащих родий

Катализатор	Т, °С	X, %	Y, %	S, %	Селективность, % мас.						
					водород	алканы C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	этилен	пропилен	бутены	алканы C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	арены
1 % Rh/ $\text{SiO}_2$	400	4	3,2	80,8	0,7	0,7	0,3	0,6	79,9	17,8	–
	450	4	3,4	80,3	0,9	0,9	0,4	1,1	78,8	17,8	–
	500	5	3,8	77,2	1,4	4,0	1,7	5,6	69,9	14,8	2,7
	550	9	7,0	74,5	1,2	14,9	7,9	22,2	44,4	7,7	1,7
	600	28	19,1	68,7	0,9	25,6	16,0	34,5	18,2	3,6	1,2
3 % Rh/ $\text{SiO}_2$	400	3	1,8	61,1	2,8	10,1	1,7	4,5	54,9	26,1	–
	450	4	2,6	73,5	2,6	2,4	0,9	2,8	69,8	21,6	–
	500	5	3,1	67,0	3,3	7,6	0,8	6,5	59,7	16,1	6,0
	550	12	7,9	68,8	2,9	18,3	3,2	19,5	46,1	6,9	3,2
	600	33	21,6	66,2	1,4	26,4	13,5	31,4	21,3	4,4	1,7

*Примечание.* Т – температура реакции; X – конверсия; Y – выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; S – селективность образования олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

время, по выходу олефиновых углеводородов при 600 °С эти катализаторы отличаются незначительно. Селективность образования олефиновых углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в исследуемом интервале температур изменяется от 61,1 до 80,8 %.

Основными продуктами превращения н-бутана на катализаторах 1 % Rh/SiO<sub>2</sub> и 3 % Rh/SiO<sub>2</sub> являются олефины C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> и алканы C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, в незначительном количестве присутствуют водород, алканы C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> и арены (таблица 4). Следует отметить, что по количеству образующихся продуктов превращения н-бутана родиевые катализаторы, приготовленные на носителе SiO<sub>2</sub>, отличаются незначительно.

Таблица 4 – Состав продуктов превращения н-бутана на катализаторах SiO<sub>2</sub>, содержащих родий

Катализатор	Т, °С	Х, %	Выход продуктов конверсии, % мас.							
			водород	метан	этан	этилен	пропилен	бутены	алканы C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	арены
1 % Rh/SiO <sub>2</sub>	400	4	0,03	0,02	0,01	0,01	0,03	3,2	96,7	–
	450	4	0,04	0,02	0,01	0,02	0,05	3,3	96,5	–
	500	5	0,07	0,12	0,07	0,08	0,27	3,4	95,8	0,1
	550	9	0,12	0,86	0,53	0,73	2,07	4,1	91,4	0,2
	600	28	0,24	4,48	2,64	4,46	9,61	5,1	73,1	0,3
3 % Rh/SiO <sub>2</sub>	400	3	0,1	0,3	0,03	0,05	0,1	1,6	97,8	–
	450	4	0,1	0,1	0,02	0,03	0,1	2,4	97,3	–
	500	5	0,2	0,3	0,1	0,04	0,3	2,8	96,1	0,3
	550	12	0,3	1,4	0,7	0,4	2,2	5,3	89,3	0,4
	600	33	0,5	5,3	3,3	4,4	10,2	6,9	68,8	0,5

*Примечание.* Т – температура реакции; Х – конверсия.

Сравнительные характеристики каталитической активности исследуемых катализаторов в процессе превращения н-бутана в олефиновые углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> приведены на рисунке 1. Анализ полученных данных позволяет заключить, что концентрация вводимого родия и природа носителя оказывают значительное влияние на активность и селективность катализаторов. Видно, что наибольшей активностью обладает катализатор 1 % Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Выход и селективность образования олефиновых углеводородов на нем при 600 °С составляют соответственно 26,4 и 58,8 % при конверсии н-бутана 45 %. Увеличение концентрации вводимого родия, наносимого на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до 3 % приводит к снижению каталитической активности и селективности. Конверсия н-бутана и селективность образования олефиновых углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на образце 3 % Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при этих же условиях процесса составляют 35 и 40,7 % соответственно. При использовании родийсодержащего силикагеля в процессе превращения н-бутана

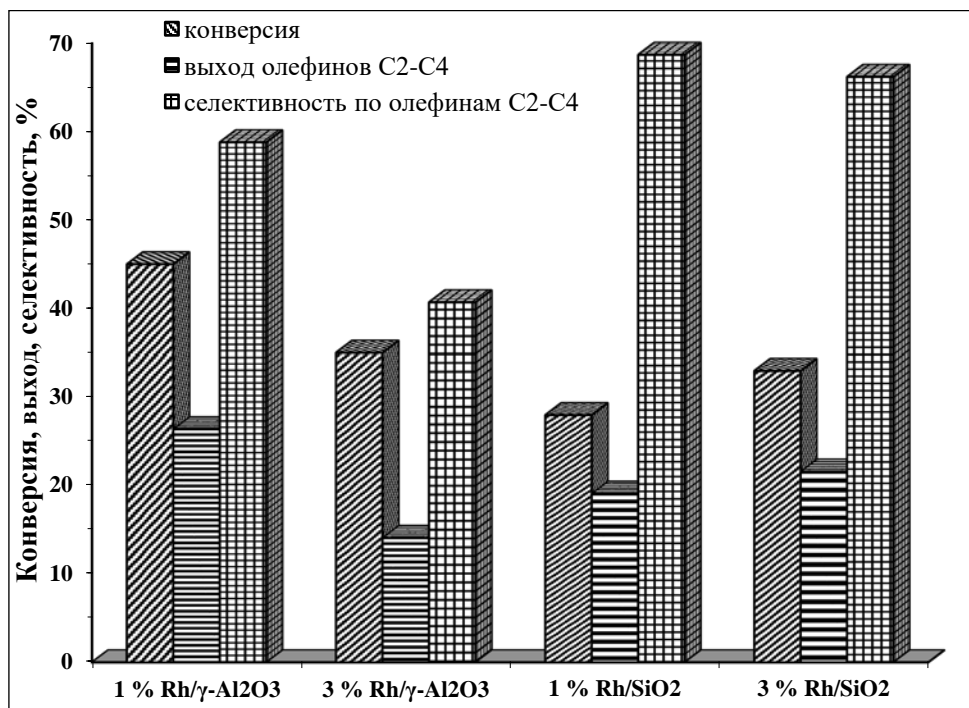


Рисунок 1 – Сравнительная активность родийсодержащих катализаторов (T = 600 °C)

наблюдается иная зависимость: повышение концентрации родия в катализаторе приводит к увеличению конверсии и выхода олефиновых углеводородов и небольшому снижению селективности их образования.

Сканирующая электронная микроскопия позволяет установить распределение частиц наносимого металла на поверхности катализаторов с различной степенью разрешения. На рисунке 2 представлен микроснимок

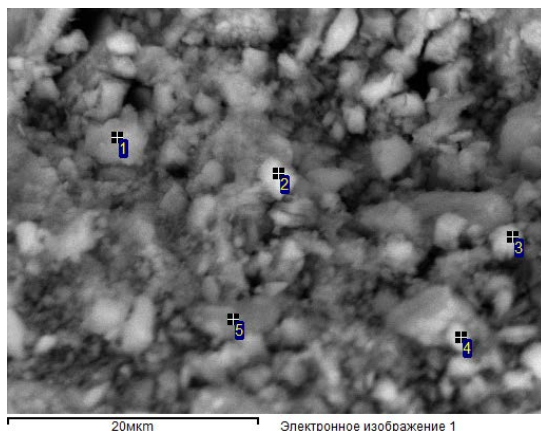


Рисунок 2 – Снимок СЭМ катализатора 3 % Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 5 – Элементный состав для выделенных участков катализатора 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Участок	Содержание (мас. %)				
	O	Al	Cl	Rh	Итого
1	50,08	45,04	2,00	2,88	100,00
2	51,10	44,38	1,90	2,63	100,00
3	50,02	45,12	1,89	2,97	100,00
4	51,27	44,60	1,76	2,37	100,00
5	45,59	47,97	2,58	3,87	100,00
Среднее	49,61	45,42	2,02	2,94	100,00

катализатора 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в таблице 5 приведен элементный состав для выделенных на микроснимке точек. Видно, что родий в этом катализаторе распределен равномерно со средним его содержанием – 2,94 %.

В таблице 6 представлены данные по элементному составу для трех выбранных участков катализатора 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, из которых следует, что для него также наблюдается равномерное распределение родия на поверхности частиц носителя. Среднее значение составляет 0,95 %.

На микроснимке образца 3 % Rh/SiO<sub>2</sub> показаны точки для определения элементного состава (рисунок 3), а результаты анализа этих участков

Таблица 6 – Элементный состав для выделенных участков катализатора 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Участок	Содержание (мас. %)						
	O	Na	Al	Si	Cl	Rh	Итого
1	45,63	0,23	51,27	0,40	1,52	0,95	100,00
2	45,80	0,29	50,98	0,42	1,47	1,04	100,00
3	45,61	0,25	51,26	0,54	1,50	0,86	100,00
Среднее	45,68	0,25	51,17	0,45	1,50	0,95	100,00

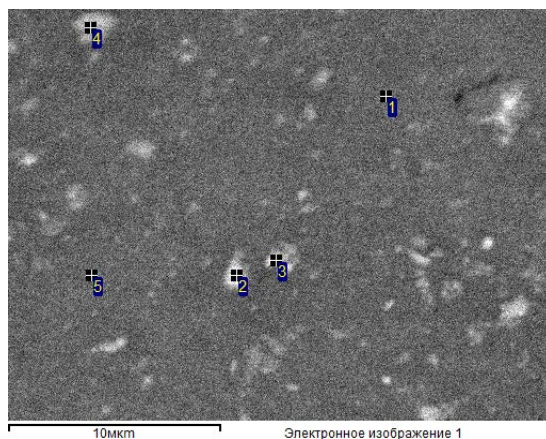


Рисунок 3 – Снимок СЭМ катализатора 3 % Rh/SiO<sub>2</sub>

Таблица 6 – Элементный состав для выделенных участков катализатора 3 % Rh/SiO<sub>2</sub>

Участок	Содержание (мас. %)						
	O	Al	Si	Cl	Ca	Rh	Итого
1	42,25	0,05	53,92	0,18	0,36	3,25	100,00
2	45,98	0,09	50,51	0,14	0,29	2,99	100,00
3	43,12	0,08	52,85	0,15	0,29	3,50	100,00
4	41,49	0,13	54,39	0,14	0,28	3,57	100,00
5	43,27	0,04	52,99	0,10	0,32	3,28	100,00
Среднее	43,22	0,08	52,93	0,14	0,31	3,32	100,00

приведены в таблице 6. Из полученных данных следует, что родий на силикагеле распределяется равномерно со средним значением – 3,32 %.

Элементный состав выбранных участков катализатора 1 % Rh/SiO<sub>2</sub> представлен в таблице 7, из данных которой следует, что родий равномерно распределен на поверхности катализатора. Среднее его содержание составляет 1,14 %.

Таблица 7 – Элементный состав для выделенных участков катализатора 1 % Rh/SiO<sub>2</sub>

Участок	Содержание (мас. %)								Итого
	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Rh	
1	55,97	0,03	0,10	0,33	42,28	0,18	0,18	0,92	100,00
2	52,81	0,07	0,08	0,18	45,50	0,14	0,21	1,02	100,00
3	53,53	0,05	0,10	0,25	44,19	0,17	0,24	1,49	100,00
Среднее	54,10	0,05	0,09	0,26	43,99	0,16	0,21	1,14	100,00

В таблице 8 сопоставлены результаты по превращению н-бутана на исследуемых катализаторах с данными их элементного состава и площадью удельной поверхностью. Видно, что фактическое содержание родия при нанесении на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> несколько ниже расчетной концентрации вводимого металла, в то время как на образцах 1 % Rh/SiO<sub>2</sub> и 3 % Rh/SiO<sub>2</sub> фактическое содержание родия выше расчетного. Катализаторы, приготовленные на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отличаются по величине удельной поверхности – для

Таблица 8 – Превращения н-бутана на родийсодержащих катализаторах (T = 600 °C)

Катализатор	Фактическое содержание Rh, %	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Конверсия н-бутана, %	Выход олефинов, %
1 % Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	229	45	26,4
3 % Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,94	216	35	14,1
1 % Rh/SiO <sub>2</sub>	1,14	373	28	19,1
3 % Rh/SiO <sub>2</sub>	3,32	375	33	21,6

образца 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> она выше, чем у катализатора 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти образцы характеризуются и разной каталитической активностью в процессе превращения н-бутана. Катализатор 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляет более высокую активность в конверсии н-бутана в олефиновые углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Выход олефинов на нем при 600 °C составляет 26,4 %, что в 1,9 раза больше, чем их образуется на образце 3 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,1 %).

При нанесении родия на силикагель наблюдается несколько иная картина. Катализаторы характеризуются практически одинаковой площадью удельной поверхности, и по активности в процессе превращения н-бутана в олефины отличаются незначительно.

Таким образом, проведены исследования по превращению н-бутана в олефиновые углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на катализаторах, модифицированных родием. Показано, что количество введенного родия и природа носителя оказывают существенное влияние на активность исследуемых катализаторов. Установлено, что наряду с реакцией дегидрирования протекают параллельные и последовательные реакции крекинга, олигомеризации, дегидроциклизации, ароматизации и конденсации углеводородов. Исходя из полученных данных, можно заключить, что наиболее активным катализатором в процессе конверсии н-бутана в олефиновые углеводороды является образец 1 % Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а наибольшая селективность их образования наблюдается на катализаторе 1 % Rh/SiO<sub>2</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ismaël Amghizar, Laurien A. Vandewalle, Kevin M. Van Geem, Guy B. Marin *New Trends in Olefin Production// Engineering*. – 2017. – № 3. – P. 171-178.
- [2] Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата, 1962. – 478 с.
- [3] Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1988. – 303 с.
- [4] Конуспаев С.Р., Досмагамбетова И.Б., Шенсизбаева А.Б., Нурбаева Р.К. Алюмохромовые и алюмоплатиновые катализаторы дегидрирования низших парафинов // *Хим. ж. Казахстана*. – 2014. – № 4. – С. 61-71.
- [5] Пат. 5177293 США / Mitariten Michael J, Scott Norman H. Separation process for the product stream resulting from the dehydrogenation of hydrocarbon// опубл. 05.01.93. – Бюл. № 866722.
- [6] Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Терещенко Г.Ф., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Получение и структура каталитических нанокompозитных углеродных материалов, содержащих металлы платиновой группы // *Вестник МИТ ХТ*. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 68-71.
- [7] Ferretti O.A., Siri G.J., Humblot F., Candy J.P., Didilon B., Basset J.M. Improvements in selectivity and stability of Rh catalysts modified by SnBu<sub>4</sub> dehydrogenation of isobutene to isobutene // *Reaction kinetics and catalysis letters*. – 1998. – P. 115-120.

#### REFERENCES

- [1] Ismael Amghizar, Laurien A. Vandewalle, Kevin M. Van Geem, Guy B. Marin *New Trends in Olefin Production // Engineering*. 2017. № 3. P. 171-178.
- [2] Sokolsky D.V. *Gidrirovaniye v rastvorakh*. Alma-Ata, 1962. 478 p.
- [3] Boreskov G.K. *Geterogennyi Cataliz*. M.: Nauka, 1988. 303 p.

[4] Konuspaev S.R., Dosmagambetova I.B., Shensizbaeva A.B., Nurbaeva R.K. Alyumokhromovye i alyumoplatinovye katalizatory degidrirovaniya nizshikh parafinov // Him. zhurn. Kazakhstana. 2014. № 4. P. 61-71.

[5] Patent USA № 5177293. Mitariten Michael J, Scott Norman H. Separation process for the product stream resulting from the dehydrogenation of hydrocarbon. Opubl. 05.01.93. Bul. № 866722.

[6] Efimov M.N., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Tere-shchenko G.F., Dzidziguri E.L., Sidorova E.N. Poluchenie i struktura kataliticheskikh nanokompozitnykh uglerodnykh materialov, sodержashikh metaly platinovoi gruppy // Vestnik MIT HT. 2008. Vol. 3, № 1. P. 68-71.

[7] Ferretti O.A., Siri G.J., Humblot F., Candy J.P., Didilon B., Basset J.M. Improvements in selectivity and stability of Rh catalysts modified by SnBu<sub>4</sub> dehydrogenation of isobutene to isobutene // Reaction kinetics and catalysis letters. 1998. P. 115-120.

### Резюме

*С. Р. Қонысбаев, А. В. Восмериқов,  
Д. Б. Қаримова, Л. Н. Восмериқова, А. А. Восмериқов,  
А. Т. Айтжан, Е. Д. Әшімова*

#### Н-БУТАННЫҢ ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАДА СТАЦИОНАРЛЫҚ РЕЖИМДЕ Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА АЙНАЛУЫ

Н-Бутанның атмосфералық қысым кезінде, 400-600 °С температуралар интервалында, Н-бутан беру жылдамдығы 250 сағат<sup>-1</sup> стационарлық режимде отырғызылған родий катализаторда айналу нәтижелері көрсетілген. Тасымалдағыш ретінде γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және SiO<sub>2</sub> (силикагель) қолданылды, катализаторлар тасымалдағыштың ылғал сіңіру бойынша дайындалды, родий мөлшері 1 және 3% құрады. Катализаторлар тәжірибе басталар алдында тікелей реактордың өзінде сутегі тоғында тотықсыздандырылып қалпына келтірілді. Н-бутанды дегидрирлеумен қатар крекинг процесі жүргені көрсетілді, бұл олефиндер (этилен, пропилен, бутен-1, цис- және транс-бутендер-2), сондай-ақ алкандар (метан, этан, пропан, изобутан) қоспаларының пайда болуына әкеледі. Контактілі газдарда дегидрлеу және деструкция өнімдерінің баламалы санына байланысты газ тәрізді сутегі пайда болады. Келесі мөлшерде пентан және хош иісті қосылыстар сияқты конденсация өнімдері анықталады. Катализаторлар электронды микроскопия әдістерімен, бетінде жеке нүктелердің химиялық құрамын анықтаумен және азот (БЭТ) адсорбциясы бойынша меншікті бетін анықтаумен қорытындыланады.

**Түйін сөздер:** катализатор, родий, алюминий оксиді, кремний оксиді, дегидрлеу, алкандар, н-бутан, олефиндер.

### Summary

*S. R. Konuspaev, A. V. Vosmerikov,  
D. B. Karimova, L. N. Vosmerikova, A. A. Vosmerikov,  
A. T. Aytzhan, E. D. Ashimova*

#### HIGH TEMPERATURE TRANSFORMATIONS OF N-BUTANE ON THE Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/SiO<sub>2</sub> CATALYSTS IN STATIONARY MODE

The results of the conversion of n-butane on supported rhodium catalysts in a stationary mode in the temperature range of 400–600 °C, at atmospheric pressure and a volumetric feed rate of n-butane of 250 h<sup>-1</sup> are presented.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> (silica gel) were used as carriers, the catalysts were prepared according to the moisture capacity of the carriers, the rhodium content was 1 and 3%. Before the start of the experiment, the catalysts were reduced with hydrogen directly in the reactor itself. It was shown that, along with the dehydrogenation of n-butane, a cracking process proceeds in parallel, leading to the formation of both olefins (ethylene, propylene, butene-1, cis- and trans-butenes-2), and alkanes (methane, ethane, propane, isobutane). Contact gases contain hydrogen equivalent to the amount of dehydrogenation and degradation products. In trace amounts, non-condensed liquid products such as pentane and aromatics are present in the gas phase. The resulting catalysts were studied by electron microscopy to determine the elemental composition of individual sections on their surface and low-temperature nitrogen adsorption with the determination of the specific surface area (BET).

**Key words:** catalyst, rhodium, alumina, silica, dehydrogenation, alkanes, n-butane, olefins.



*М. С. ӘБДІКЕРІМ, Г. Е. АЗИМБАЕВА*

Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

## **ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ИЗ НАЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЯ ARCTIUM LAPPA**

**Аннотация.** Из наземной части растения *Arctium lappa* выделялись водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества, гемицеллюлоза А и Б. Определены их состав и строение. Выделенные биологически активные вещества ИК-Фурье спектрометр *Impract 410* в ИК-спектре марки «Nicolet» выписаны таблеткой *KBr* в зоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Также разработана технологическая модель распределения биологически активных веществ.

**Ключевые слова:** водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества, гемицеллюлоза А и Б, *Arctium lappa*, ИК-спектр.

**Введение.** Род *Arctium* по происхождению из семейства сложнейших. На территории СНГ Средиземноморья растут 8 из 11 видов этого родственника. В качестве лектотипа родства был принят тип *Arctium lappa*.

Латинское родственное название *Arctium*, в свою очередь, происходит от древнегреческого слова *arctos*, которое означает «Север» или «медведь». Русское название «лопух» происходит от древнерусского слова «лоп» – листья. Эти роды встречаются в широколиственных мезоморфных, преимущественно в качестве сорняков, рудеральных, наиболее распространенных, в том числе преимущественно в северных районах, реже в районах с влажным лесом, иногда во влажных и тенивых лесах и никогда не встречаются на сухих землях [1, 2].

Биологическая активность зависит от химического состава. Например, в народной медицине листья растения *Arctium lappa* используются для лечения отеков путем нажатия на больное место.

*Arctium lappa* используется при простуде, а также на ранних стадиях заболевания органов дыхания [3, 4]. При отеке горла свежие листья или консервированные в 40% этаноле соки применяют в виде компресса.

Во время мастита свежие листья вместе с листьями сорняков кладут на грудь.

Листья, пропитанные свежей сметаной, применяют при воспалении кожи. Больного в течение 2–3 недель вечером обертывают белым полотнищем снаружи листьев. Этим методом лечат вторичный ревматизм [5].

Это лекарственное растение широко используется в народной медицине, однако химический состав не изучен.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Цель работы: химическое исследование и выделение полисахаридов из наземной части растения *Arctium lappa*.

В качестве объекта исследования была собрана наземная часть растения *Arctium lappa*, собранная осенью 2018 г. в г. Алматы.

При выделении биологически активных веществ из наземной части растений *Arctium lappa* использовался метод «фракционного разделения полисахаридов» Кочеткова Н.К. С помощью этого метода полисахарид, пектиновые вещества, гемицеллюлоза, водорастворимые вещества *Arctium lappa* подразделяются на фракции А и Б [6, 7].

Для уничтожения натуральных полифеноловых веществ, содержащихся в лекарственных растениях, экстрагируют 70% этиловым спиртом.

Для получения водорастворимых полисахаридов после экстракции полифенольных соединений используется сухая меласса. Высушенную мелассу 10г нагревают до 95 °С, перемешивая в течение часа в 200 мл горячей воды, два раза. От исходного объема до отношения 1/5 испаряется и отделяется центрифугой. При комнатной температуре 96% этиловым спиртом полисахарид подвергается осадке в соотношении 1–3.

Для выделения пектиновых веществ используется меласса, оставшаяся от водорастворимого полисахарида. Сначала делается раствор в соотношении 0,5% щавелевой кислоты и 0,5% оксалата аммония (1:1), а экстракт сырья оставляют в покое 2 ч при 80–85 °С в соотношении 1:20. Экстракт необходимо фильтровать и опускать в настойку с 96% этиловым спиртом в 1/5 отношении. Полученный осадок фильтруется, промывается этиловым спиртом, высушивается, вес измеряется.

Для выделения гемицеллюлозы А и Б используется меласса, оставшаяся от пектиновых веществ. Экстракция проводится в соотношении 1:5 с 10% раствором NaOH и оставляют 12 ч при комнатной температуре. Добавляют уксусную кислоту для того, чтобы гемицеллюлозу извлечь в настойку. Экстракт фильтруют и для получения гемицеллюлозы Б подвергают обработке 96% этиловым спиртом. Полученный осадок фильтруется, промывается этиловым спиртом, просушивается, вес измеряется [10, 11].

Биологически активные вещества, выделенные из наземной части растения *Arctium lappa*, выписаны таблеткой KBr в ИК-спектре марки ИК-Фурье спектрометр Impact 410 «Nicolet» в зоне 400–4000 см<sup>-1</sup>.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выделение полисахаридов по фракциям от 5 г стеблей *Arctium lappa*: водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества, гемицеллюлоза А и гемицеллюлоза Б. Их выход составляет: полисахарид, водорастворимый по сушеному сырью – 3,2%, пектиновые вещества – 8,6%, гемицеллюлоза А – 2%, гемицеллюлоза Б – 3,2%.

Выход полисахаридов из 5 г листьев растения *Arctium lappa* по сушеному сырью: полисахарид водорастворимый – 9,6%, пектиновые вещества – 2,2%, гемицеллюлоза А – 1,8%, гемицеллюлоза Б – 2,4%.

Выход полисахаридов из 5 г плодов *Arctium lappa* по сушеному сырью: полисахарид водорастворимый – 1,2%, пектиновые вещества – 1,8%, гемицеллюлоза А и гемицеллюлоза Б отсутствуют.

Таблица 1 – Выход полисахаридов, отделенных от наземной части растения *Arctium lappa*, %

п/н	Сырье	Выход, %			
		СЕПС	Пектиновые вещества	Гемицеллюлоза А	Гемицеллюлоза Б
1	Листья	9,6	2,2	1,8	2,4
2	Стебли	3,2	8,6	2	3,2
3	Плоды	1,2	1,8	–	–

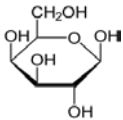
По полученным данным, выход водорастворимых полисахаридов в листьях в 3 раза больше, чем в плодах и стеблях. Гемицеллюлоза А и Б в стеблях и листьях встречаются в значимых количествах, а в плодах отсутствуют.

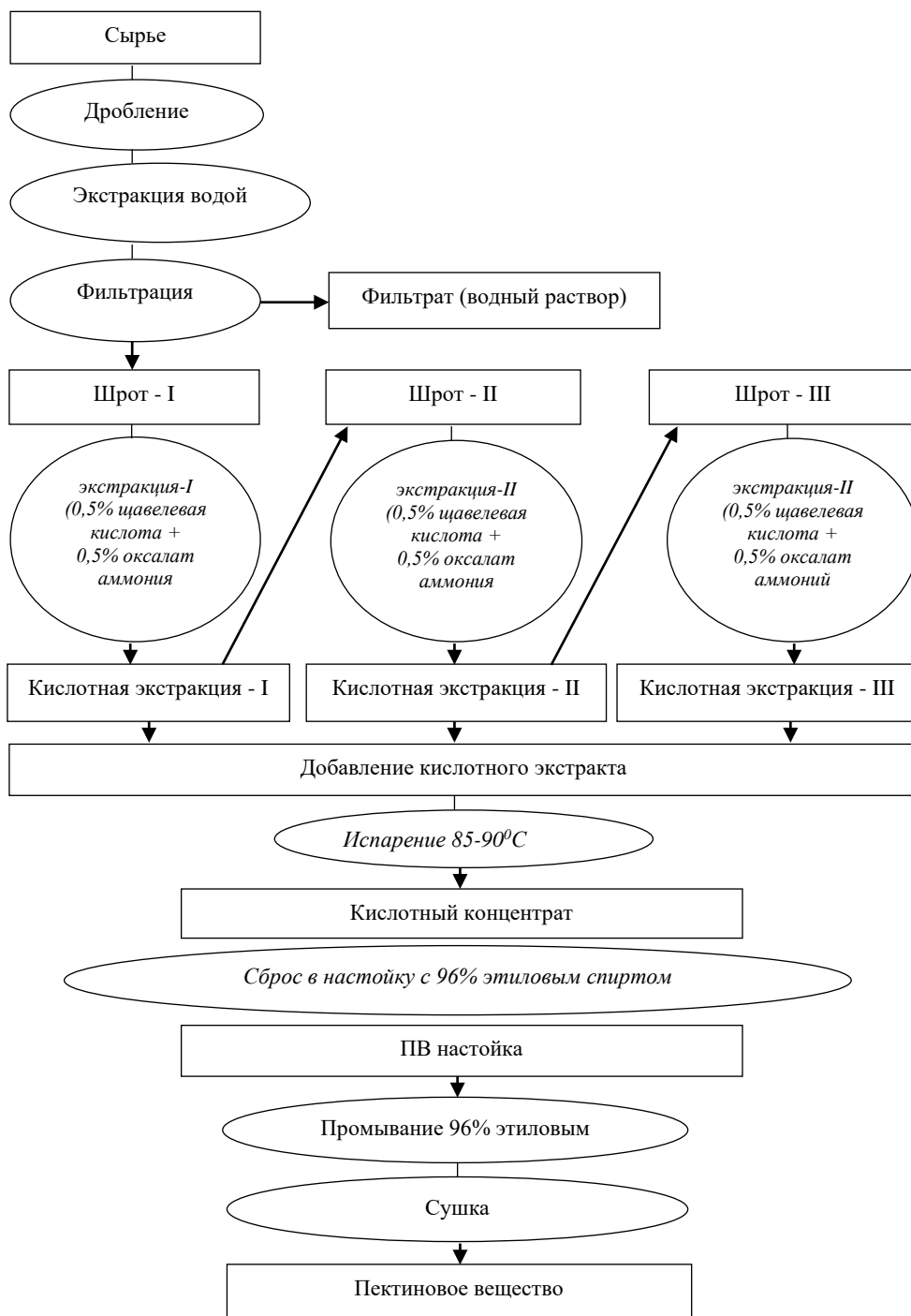
Таблица 2 – Выход пектиновых веществ, отделенных от наземной части растения *Arctium lappa*, %

п/н	Сырье	Выход, %	
		Пектиновые вещества (1)	Пектиновые вещества (2)
1	Листья	2,2	9,6
2	Стебли	8,6	15,2
3	Плоды	1,8	4

Результаты извлечения пектиновых веществ по методу разделения фракционных и пектиновых веществ полисахаридов приведены в таблице 2. Выход пектиновых веществ по фракциям полисахаридов ниже, чем методом выделения пектиновых веществ. Наиболее благоприятным условием выделения пектиновых веществ в максимальном количестве является технологический метод выделения пектиновых веществ.

Таблица 3 – Микроанализ пектиновых веществ, отделенных от листьев растения *Arctium lappa*

Наименование сырья	Выход, %	Т <sub>пл.</sub> , °С	Рассчитано, %			Формула Брутто	Найден, %		
			С	Н	О		С	Н	О
Пектиновые вещества	17%	172	37,11	5,15	57,73	$C_6H_{10}O_7$ 	39,77	5,61	54,62



Выделение пектиновых веществ из растения *Arctium lappa*

Формула пектинового вещества, выделенная из листьев растения *Arctium lappa* –  $C_6H_{10}O_7$ . Это галактуровая кислота, которая относится к полисахаридной группе. Кристалл коричневого цвета. Температура плавления ( $172^{\circ}C$ ) была определена в аппарате температуры плавления. ИК- спектр колебаний  $2975\text{ см}^{-1}$  указывает на валентные колебания группы С-Н, группы  $3450\text{ см}^{-1}$ , группы  $3450\text{ см}^{-1}$ , указывает связь между действительностью  $2200\text{ см}^{-1}$  -С-N. Частота колебаний  $1600\text{ см}^{-1}$  соответствует группе С=C,  $920\text{ см}^{-1}$  - С-N-валентным колебаниям,  $827\text{ см}^{-1}$ ,  $682\text{ см}^{-1}$ , частота колебаний соответствует деформационным колебаниям группы О-Н.

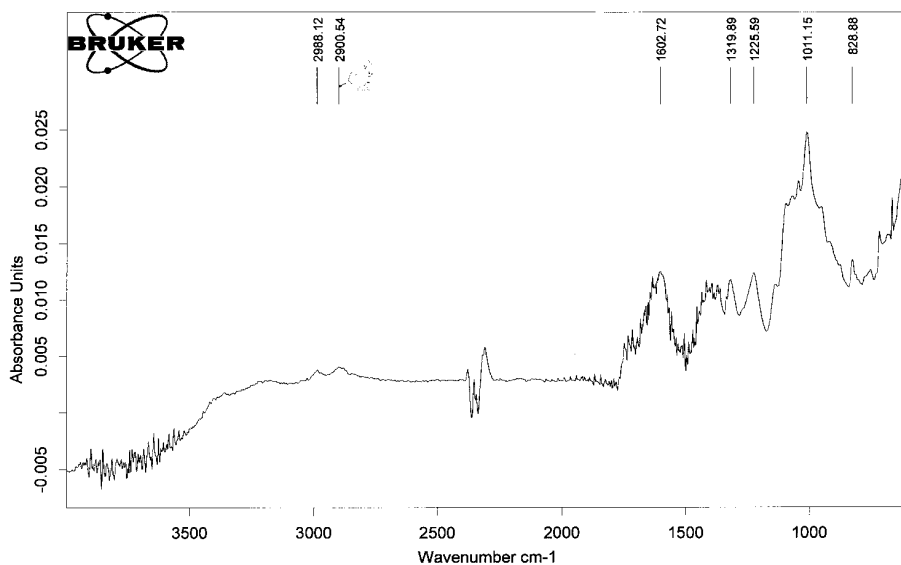
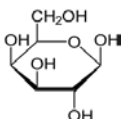


Рисунок 1 – ИК-спектр пектинового вещества, выделенного из листьев растения *Arctium lappa*

Таблица 4 – Микроанализ пектиновых веществ, извлеченных из стеблей растения *Arctium lappa*

Наименование сырья	Выход, %	Т <sub>пл.</sub> , °C	Рассчитано, %			Формула Брутто	Найден, %		
			С	Н	О		С	Н	О
Пектиновые вещества	17%	170	37,11	5,15	57,73	$C_6H_{10}O_7$ 	38,96	7,22	53,0

*Arctium lappa* –  $C_6H_{10}O_7$ . Это галактуровая кислота, которая относится к полисахаридной группе. Кристалл коричневого цвета. Температура плавления была определена в аппарате температуры плавления -  $170^{\circ}C$ . Спектр

ИК показывает, что частота колебаний  $3450\text{ см}^{-1}$  указывает на валентные колебания десятичной группы – от  $1620\text{ см}^{-1}$  до  $\text{-C=C-}$ . Частота колебаний  $580\text{ см}^{-1}$  соответствует группе метила.

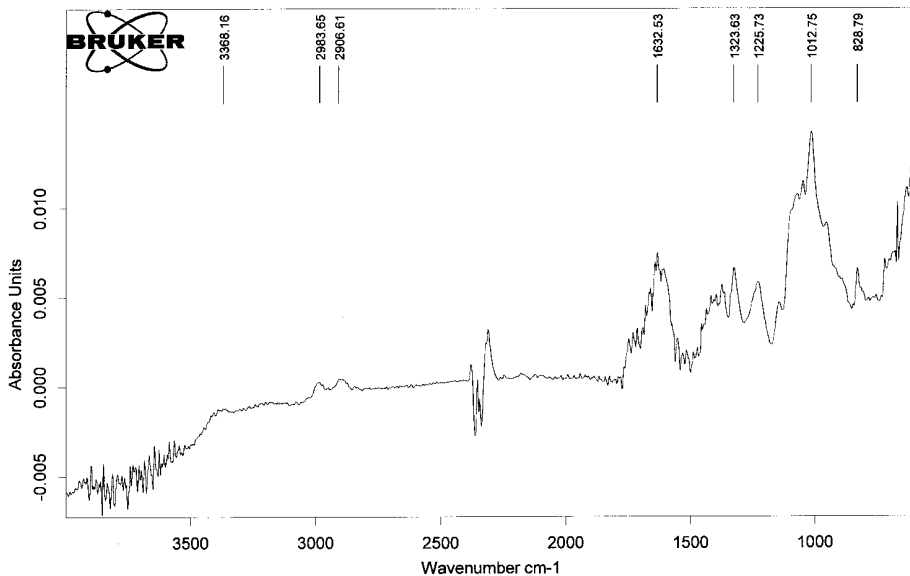


Рисунок 2 – ИК-спектр пектинового вещества, выделенного из стебля растения *Arctium lappa*

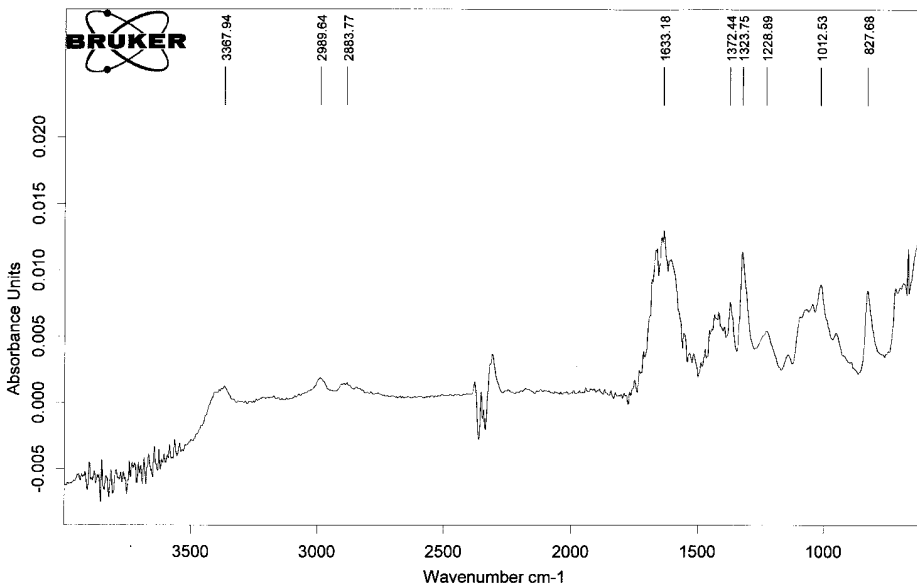


Рисунок 3 – ИК-спектр геммицеллюлозы А, выделенной из листьев растения *Arctium lappa*

ИК-спектр колебаний  $3420\text{ см}^{-1}$  указывает на валентные колебания десятичной группы частоты колебаний,  $2900\text{ см}^{-1}$  в  $-\text{C}=\text{C}-$ . Частота колебаний  $650\text{ см}^{-1}$  соответствует группе метила. В спектре ИК частота колебаний  $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  указывает на валентные колебания группы О-Н, частота колебаний  $1450\text{--}1250$ ;  $750\text{--}650\text{ см}^{-1}$  указывает деформационные колебания группы О-Н.

Частота колебаний  $4400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  показывает валентные колебания групп С-О-Н.

Частота колебаний  $2900\text{--}2800$ ;  $2780\text{--}2680\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи с С-Н, деформационным колебаниям связи С-Н,  $1400\text{--}1300$  и  $700\text{ см}^{-1}$  частота колебаний С-Н.  $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$  указывает колебания связи С-С на частоте колебаний.

### **Заключение.**

1. Дана характеристика технологии разделения биологически активных веществ–водорастворимых полисахаридов, пектиновых веществ, гемицеллюлозы А и Б.

2. Из наземной части растений выделяются пектиновые вещества, состав и строение которых идентифицированы физико-химическими методами. Полученные данные совпали с литературными данными.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[1] Шматков Д.А. Изучение химического состава корней лопуха большого (*Arctium lappa* L.) / Д.А.Шматков, Д.М.Попов // *Соврем. проблемы фармац. науки и практики*. Сб. науч. тр. НИИФ. – М., 2000. – Т. 38, ч. 2. – С. 305-308.

[2] Daih-Huang Kuo, Ming-Chi Hung, Chao-Ming Hung, ... Tzong-Der Way. Body weight management effect of burdock (*Arctium lappa* L.) root is associated with the activation of AMP-activated protein kinase in human HepG2 cells // *Food Chemistry*. – 1 October 2012. – Vol. 134, Issue 3. – P. 1320-1326.

[3] Jinlian Zhao, Dimitrios Evangelopoulos, Sanjib Bhakta, ... Véronique Seidel. Antitubercular activity of *Arctium lappa* and *Tussilago farfara* extracts and constituents // *Journal of Ethnopharmacology*. – 8 August 2014. – Vol. 155, Issue 1. – P. 796-800.

[4] Sun J., Zhou B., Tang C., Gou Y., Chen H., Wang Y., Jin C., Liu J., Niu F., Kan J., Qian C., Zhang N. Characterization, antioxidant activity and hepatoprotective effect of purple sweetpotato polysaccharides // *Int. J. Biol. Macromol.* – 115 (2018). – P. 69-76.

[5] Копытько Я.Ф., Кирьянов А.А., Стихии Ю.В. Состав летучих веществ и жирных кислот сока листьев лопуха войлочного // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2003. – Т. 37, № 6. – С. 46-47.

[6] Дроздова И.Л. Выделение и химическое изучение полисахаридов травы Донника руслового (*Melilotus altissimus thuill.*) // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. – 2004. – № 1, 173.

[7] Nianfeng Zhang, Yao Wang, Juan Kan, Xiaonan Wu, Xin Zhang, Sixue Tang, Rui Sun, Jun Liu, Chunlu Qian, Changhai Jin. In vivo and in vitro anti-inflammatory effects of water-soluble polysaccharide from *Arctium lappa* // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 135 (2019). – P. 717-724.

- [8] Боев Р.С. Химическое исследование корней лопуха как источника биологически активных веществ противоопухолевого действия: Автореф. дис. ... фарм. наук. – Томск, 2006.
- [9] Беседин С.Н. Прогноз химических соединений в соке побегов *Arctium lappa* L. Методом ИК-Фурье спектроскопии // Успехи современного естествознания, 249.
- [10] Juliane Carlotto, Lauro M. de Souzaa, Cristiane H. Baggio, Maria Fernanda de P. Werner, Daniele Maria-Ferreira, Guilherme L. Sasaki, Marcello Iacomini, Thales R. Cipriani // International Journal of Biological Macromolecules. – 91(2016). – P. 954-960; Polysaccharides from *Arctium lappa*. – L.: Chemical structure and biological activity.
- [11] Yuan-yuan Jiang, Jun Yu, Ya-bo Li, ... Yong-hong Zhou. Extraction and antioxidant activities of polysaccharides from roots of *Arctium lappa* L. // International Journal of Biological Macromolecules. – February 2019. – Vol. 123, 15. – P. 531-538.
- [12] He Liu, Yupu Zhang, Yantao Sun, ... Yinghua Wang. Determination of the major constituents in fruit of *Arctium lappa* L. by matrix solid-phase dispersion extraction coupled with HPLC separation and fluorescence detection // Journal of Chromatography B. – 15 October 2010. – Vol. 878, Issue 28. – P. 2707-2711.
- [13] Wei Liu, Jiajia Wang, Zhenzhen Zhang, ... Xiangdong Gao In vitro and in vivo antioxidant activity of a fructan from the roots of *Arctium lappa* L. // International Journal of Biological Macromolecules. – April 2014. – Vol. 65. – P. 446-453.

#### REFERENCES

- [1] Shatkov D.A. Study of the chemical composition of burdock roots (*Arctium lappa* L.) / D. A. Shatkov, D. M. Popov // Current issues pharmaceuticals. science and practice. NIIF collection of scientific papers. M., 2000. Vol. 38, part 2. P. 305-308.
- [2] Daih-Huang Kuo, Ming-Chi Hung, Chao-Ming Hung, ... Tzong-Der Way. Body weight management effect of burdock (*Arctium lappa* L.) root is associated with the activation of AMP-activated protein kinase in human HepG2 cells // Food Chemistry. 1 October 2012. Vol. 134, Issue 3. P. 1320-1326.
- [3] Jinlian Zhao, Dimitrios Evangelopoulos, Sanjib Bhakta, ... Véronique Seidel. Antitubercular activity of *Arctium lappa* and *Tussilago farfara* extracts and constituents // Journal of Ethnopharmacology. 8 August 2014. Vol. 155, Issue 1. P. 796-800.
- [4] Sun J., Zhou B., Tang C., Gou Y., Chen H., Wang Y., Jin C., Liu J., Niu F., Kan J., Qian C., Zhang N. Characterization, antioxidant activity and hepatoprotective effect of purple sweetpotato polysaccharides // Int. J. Biol. Macromol. 115 (2018). P. 69-76.
- [5] Kopyt'ko Ya.F., Kir'yanov A.A., Stihyi Yu.V. Composition of volatile substances and fatty acids of felt burdock leaves // Chemical pharmaceutical journal. 2003. Vol. 37, № 6. P. 46-47.
- [6] Drozdova I.L. Isolation and chemical study of polysaccharides of Donnik grass (*Melilotus altissimus* thuill.) // Bulletin VSY. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy. 2004. № 1, 173.
- [7] Nianfeng Zhang, Yao Wang, Juan Kan, Xiaonan Wu, Xin Zhang, Sixue Tang, Rui Sun, Jun Liu, Chunlu Qian, Changhai Jin. In vivo and in vitro anti-inflammatory effects of water-soluble polysaccharide from *Arctium lappa* // International Journal of Biological Macromolecules. 135 (2019). P. 717-724.
- [8] Boyev R.S. Chemical investigation of burdock roots as a source of biologically active antitumor substances: Autoref. dis. ... farm. of sciences. Tomsk, 2006.
- [9] Besedin S.N. Prediction of chemical compounds of shoots juice of *Arctium lappa* L. IR Fourier spectroscopy // Successes of modern science, 249.
- [10] Juliane Carlotto, Lauro M. de Souzaa, Cristiane H. Baggio, Maria Fernanda de P. Werner, Daniele Maria-Ferreira, Guilherme L. Sasaki, Marcello Iacomini, Thales R. Cipriani // International Journal of Biological Macromolecules. 91(2016). P. 954-960; Polysaccharides from *Arctium lappa* L.: Chemical structure and biological activity.



[11] Yuan-yuan Jiang, Jun Yu, Ya-bo Li, ... Yong-hong Zhou. Extraction and antioxidant activities of polysaccharides from roots of *Arctium lappa* L. // International Journal of Biological Macromolecules. February 2019. Vol. 123, 15. P. 531-538.

[12] He Liu, Yupu Zhang, Yantao Sun, ... Yinghua Wang. Determination of the major constituents in fruit of *Arctium lappa* L. by matrix solid-phase dispersion extraction coupled with HPLC separation and fluorescence detection // Journal of Chromatography B. 15 October 2010. Vol. 878, Issue 28. P. 2707-2711.

[13] Wei Liu, Jiajia Wang, Zhenzhen Zhang, ... Xiangdong Gao. In vitro and in vivo antioxidant activity of a fructan from the roots of *Arctium lappa* L. // International Journal of Biological Macromolecules. April 2014. Vol. 65. P. 446-453.

## Резюме

*М. С. Әбдікерім, Г. Е. Азимбаева*

### ARCTIUM LAPPA ӨСІМДІГІНІҢ ЖЕРҮСТІ БӨЛІГІНЕН ПОЛИСАХАРИДТЕРДІ БӨЛУ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Мақалада *Arctium lappa* өсімдігінің жерүсті бөлігінен суда еритін полисахаридтер, пектинді заттар, гемицеллюлоза А және Б бөлініп, құрамы мен құрылысы анықталды. Бөлініп алынған биологиялық белсенді заттар ИҚ-Фурье спектрометр Impact 410 «Nicolet» маркалы ИҚ-спектрінде 400–4000 см<sup>-1</sup> аймағында KBr таблеткасымен жазылды. Сондай-ақ, биологиялық белсенді заттарды бөлудің технологиялық үлгісі жасалды.

**Түйін сөздер:** суда еритін полисахаридтер, пектинді заттар, А және Б гемицеллюлоза, *Arctium lappa*, ИҚ-спектр.

## Summary

*M. S. Abdikerim, G. E. Azimbaeva*

### CHEMICAL RESEARCH AND ISOLATION OF POLYSACCHARIDES FROM THE GROUND PART OF THE PLANT ARCTIUM LAPPA

In this article, water-soluble polysaccharides, pectins, hemicellulose A and B, composition and structure were isolated from the ground part of the plant *Arctium lappa*. The isolated biologically active substances of the impact 410 IR Fourier spectrometer in the Nicolet IR spectrum were prescribed with a KBr tablet in the 400–4000 cm<sup>-1</sup> zone. The technological model of distribution of biologically active substances is also developed.

**Keywords:** water-soluble polysaccharides, pectin substances, hemicellulose A and B, *Arctium lappa*, IR-spectrum.

ZH. KAIRBEKOV, I. M. JELDYBAYEVA, S. KAIROLLA, K. KAYRZHANOVA

SSE Research Institute of New Chemical Technologies and Materials,  
RSE Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

## TERMAL UTILIZATION OF KENDERLYK FIELD SHALES AND SOLID OIL RESIDUE

**Abstract.** This work presents the results of studies on the joint hydrogenation of the Kenderlyk shale and tar to obtain components of motor fuels and the prospects of using the hydrogenation method under low hydrogen pressure. It has been established that the most optimal technological parameters for the process of thermal cracking of tar with oil shale are 425 °C, the process takes 60 minutes and the oil shale added to the tar is 12.0%. When using the Kenderlyk shale under the accepted conditions of thermal cracking, a high yield of light distillates is obtained, calculated on the tar with low coke formation.

**Keywords:** thermo-catalytic destruction, shale, tar, yield of light fractions, Kenderlyk, organic mass of shale.

Based on experiments on the thermal dissolution of oil shale in Russia, the fundamental principles of a new process for the thermochemical processing of oil residues have been developed [1-5]. It is based on the unique properties of oil shale - natural hydrogen donors acting as radical generators and cracking catalysts.

The process proceeds at a temperature of 390-440 °C and a pressure of 3-8 MPa. A feature of the Kenderlyk shale used in the process is the high hydrogen content in its organic matter. Other sapropelite fuels may be used in this process.

The process under development is based on well-known ideas about the mechanism of thermal destruction (thermal dissolution) of the organic mass of oil shale [6, 7]. Under the accepted conditions, the processes of decomposition and liquefaction of the organic mass of oil shale occur with the formation of radicals of various molecular weights and liquid products that contain compounds having donor-hydrogen properties: hydro derivatives of condensed aromatic hydrocarbons, nitrogen and oxygen derivatives, as well as cyclic alcohols. These chemically active compounds formed from the organic matter of shale under the conditions of the process of thermochemical processing, cause the destruction of high-boiling hydrocarbons that are part of the tar, according to the radical-chain mechanism. The development of the hydrogenation reactions of the compounds of the feedstock and its decomposition products is significantly affected by the mineral part of oil shale, consisting largely of aluminosilicates and iron salts [8-10].

During the thermochemical processing of tar in the presence of oil shale, along with the deep destruction of high molecular weight hydrocarbon tar, the destruction of the asphaltenes contained in it seems to occur.

The bulk of the organic matter of shale (up to 90 wt.%) goes into liquid and gaseous products [11]. In the process under development, oil shale and the

products of its transformation activate, as noted, tar degradation reactions, and are also a source of components of the liquid process products.

However, the information available about this process is mainly reflected in patents [12-16], and in the literature there is no information about the patterns and technological parameters that affect the yield and quality of the target product obtained.

Thus, from the published literature it can be concluded that, although this technology (joint thermochemical processing of tars and heavy oils with shale) began to be developed back in the late 80's of the last century, however, until now, systematic studies of the laws of this process, its technological features were not identified, there is no information on the quality of the obtained fractions and environmental assessment of this process.

The paper presents the results of studies on the development of thermal cracking of tar in a mixture with crushed oil shale to obtain components of motor fuels and raw materials for catalytic cracking.

Together with the Federal State Unitary Enterprise "Institute of Combustible Minerals - Scientific and Technical Center for the Combustible Processing of Combustible Minerals", we developed a method for the joint thermo-catalytic processing of tar and Kenderlykoil shale [17-20].

For research, we used the ordinary Kenderlykoil shale of Quartz JSC with the following characteristics (wt.%):  $W^a$  - 0.8;  $A^d$  - 64.5;  $C^{daf}$  74-77;  $H^{daf}$  - 7.3-9.9;  $S^d$  - 0.6-1.3; the conventional organic mass of the shale, which was determined by the formula  $[OM = 100 - A^d - (CO_2)w]$ , is equal to 33.2 wt.%

Compounds of calcium, silicon and aluminum predominate in the mineral part of the Kenderlyk shale (table 1).

Table 1 – Characterization of the mineral part of the oil shale of the Kenderlyk field

The content of components in the ash, wt.%							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
58.2	17,2	7.3	2,3	1,0	3.4	–	10.6

As a raw material, tar was used for mixtures of oils of Western Siberia with boiling point (b.p.) >520 °C with the following characteristics: density at 20 °C - 0.948 g/cm<sup>3</sup>; viscosity - 9.7cST; content, wt.%: C - 85.60; H 10.72; S 2.06; N - 0.30; asphaltenes - 13.6; V and Ni - 180 and 90 g/t, respectively. Thermal cracking was carried out in the Scientific Research Institute for New Chemical Technologies and Materials in an intensively shaken reactor with a volume of 0.2 L at 400–440 °C and a working pressure of nitrogen of 5–8 MPa.

In the preparation of oil shale paste, shale crushed in a ball mill to a particle size of less than 200 μm was mixed with tar in various proportions. The resulting paste was once dispersed in alaminar dispersant of Pushkin-Khotuntsev with 1.0 mm gaps between the plates at a rotation speed of the movable plate of 1420 rpm.

Table 2 shows the results of experimental studies on optimizing the ratio of oil shale: oil product in oil shale paste.

Table 2 – The results of thermal cracking of tar with different shale contents (425 ° C, 5.0 MPa, reaction time 1.0 h, intensively shaken reactor)

Thermal cracking products, wt. %	The concentration of shale wt. %				
	3.0	6.0	9.0	12.0	15.0
Gas	4.6	4	4.2	5.4	5.7
Water	1.8	1.6	2.0	1.5	1.1
Fraction from b.p. up to 180 °C	8.5	9.9	12.9	12.7	11.4
Fraction at the range b.p.180-360 °C	25.2	34.8	41.6	51.3	49.5
Remainder at the range b.p. above 360 °C	57.9	49.7	39.3	29.1	38.3
Total yield of light distillates	35.7	44.7	54.5	64.0	60.9
Coke content on the mineral part of the shale	7.9	5.6	3.8	3.3	3.4

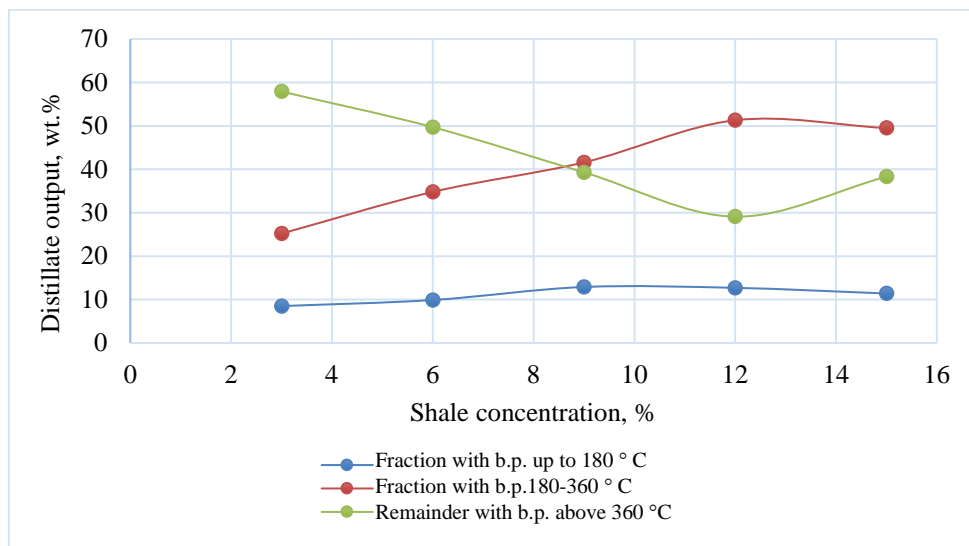


Figure 1 – The dependence of the yield of liquid products on the concentration of shale

From Figure 1 it follows that the optimal amount of oil shale added to the tar is 12.0%. When using the Kenderlyk shale under the accepted conditions of thermal cracking, a high yield of gasoline fraction from b.p. up to 180 ° C - 12.7% based on tar and diesel fraction at the range b.p. 180-360 ° C - 51,3%. With a decrease to the additions of Kenderlyk shale to 9.0%, the total yield of light fractions decreases from 64.5 to 54.5 %. A further decrease in the amount of added shale to 6.0 and 3.0% leads to a significant decrease in the yield of

fractions of motor fuels to 44.7 and 35.7%, respectively, increases the yield of heavy residue from b.p. above 360 °C and coke.

An increase in the content of ordinary shale in oil shale paste above 15.0% is impractical, as this will lead to a complication of the process technology, increased erosion of the equipment by the mineral part of the shale, stratification of the reaction mixture into liquid and solid phases and complication of the hardware design of the unit for separation of solid components from liquid thermal cracking products.

Table 3 shows the results of studying the influence of process temperature on the yield of target products of thermal cracking of tar in a mixture with shale.

Table 3 – Effect of temperature on thermal cracking a mixture of oil shale and oil.  
Conditions: 5.0 MPa, reaction time 1.0 h, vigorously shaken reactor

The yield of products, wt. %	Temperature, °C		
	400	425	440
Gas	6.5	5.4	4.8
Water	1.4	1.5	1.0
Fraction with b.p. up to 180 °C	11.6	12.7	10.4
Fraction with b.p.180-360 °C	46.4	51.3	49.1
Remainder with b.p. above 360 °C	34.1	29.1	34.7
Total yield of light distillates	58.0	64.0	59.5
Coke content on the mineral part of the shale	2.1	3.3	4.0

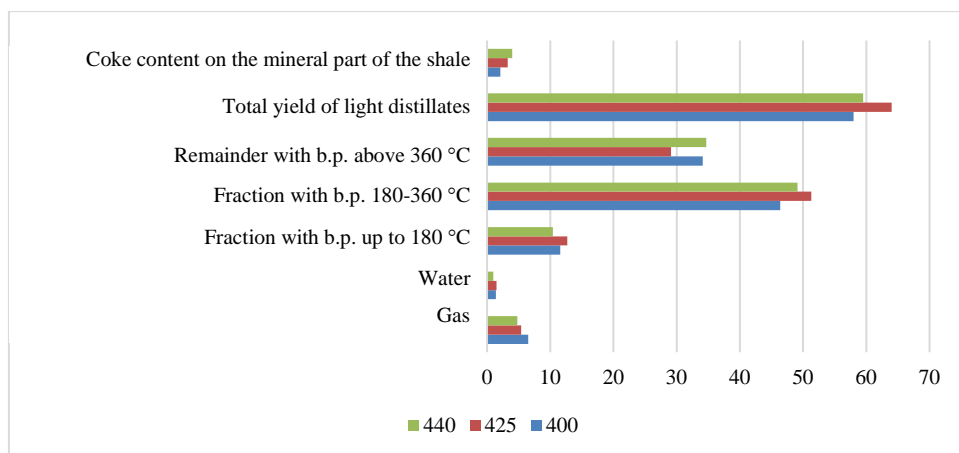


Figure 2 – Dependence of the influence of temperature (°C) on the thermal cracking of a mixture of oil shale and oil

From figure 2 it follows that at a temperature of 400 C° yield of the gasoline fraction with b.p. up to 180 °C is relatively small and amounts to 11.6% based on tar, while a rather large amount of diesel fraction is formed in the process

(46.4%). With increasing processing temperature above 425 °C to 440 °C is increased to 4.0% coke formation and decreases the total yield of light and medium distillates with 64.0 (425 °C) to 59.5% (440 °C). Thus, as a result of experimental studies, it was found that the optimal process temperature is the interval 425-430 °C.

Table 4 and Figure 3 show the results of studying the effect of the duration of the process on the yield of distillate fuel fractions.

Table 4 – The results of thermal cracking of a mixture of oil shale with oil at different durations of the process. Conditions: 425 °C, 5.0 MPa, vigorously shaken reactor

Thermal cracking products , wt. %	Response Time, min		
	30	60	120
Gas	4.5	5.4	6.1
Water	1.2	1.5	1.7
Fraction with b.p. up to 180 °C	10.8	12.7	11.6
Fraction with b.p. 180-360 °C	47.4	51.3	48.2
Remainder with b.p. above 360 °C	36.1	29.1	32.4
Coke content on the mineral part of the shale	2.9	3.3	4.3
Total yield of light distillates	58.2	64.0	59.8

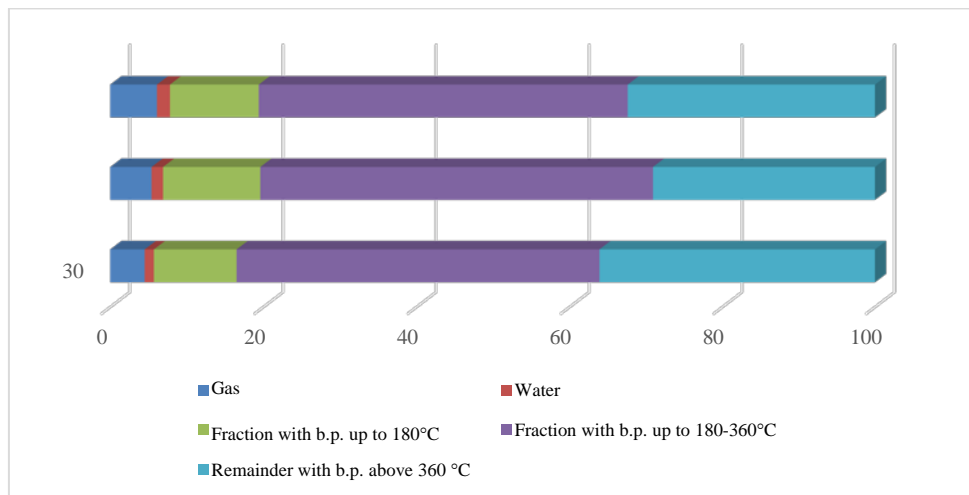


Figure 3 – Dependence of the influence of the duration of the process on the yield of thermal cracking products

It was found that reducing the reaction time from 60 to 30 minutes leads to a decrease in the yield of the gasoline fraction and an increase in the content of middle distillates in thermal cracking products from bales. 180-360 °C. With increasing reaction time up to 120 minutes was an increase in coke formation

(4.3%) and a decrease of the total yield of light fractions of 4.2% compared to the implementation of the process at 60 minutes.

Thus, based on the data obtained it can be stated that the most optimal technological parameters of the process of thermal cracking of tar with slate are temperature 425 °C, time of 60 minutes and the process number of the shale as a dopant 12 wt.%.

## REFERENCES

- [1] Copyright certificate 1538504 of the USSR. A method of obtaining liquid products from tar and combustible minerals / Vol-Epstein AB, Galeev R.G., Gorlov E.G. and others. Priority 12.24.87.
- [2] Copyright certificate 1540253 of the USSR. A method of obtaining liquid products from tar and fossil fuels / Vol-Epstein A.B., Galeev R.G., Gorlov E.G. et al. Priority 24.12.87.
- [3] Copyright certificate 1526207 of the USSR. A method of obtaining liquid products from tar and fossil fuels / Vol-Epstein A.B., Galeev R.G., Gorlov EG. Priority 12.24.87.
- [4] Copyright certificate 1594967 of the USSR. A method of producing liquid products from tar / Vol-Epstein AB, Golovin G.S., Gorlov E.G. and others. Priority 07.26.88.
- [5] Copyright certificate 1584369 of the USSR. A method of producing liquid products from tar / Vol-Epstein A.B., Gorlov E.G., Golovin G.S. and others. Priority 07.26.88.
- [6] Platonov V.V., Vol-Epstein A.B., Klyavina O.A. et al. Study of the structure of compounds of products of thermal dissolution of kerogen-70 from the Baltic oil shale-kukersita // Chemistry of solid fuels. 1982. No. 3. P. 49-52.
- [7] Vol-Epstein A.B., Platonov V.V., Shpilberg M.B. et al. Thermal cracking of oil tar // Chemistry of solid fuels. 1990. No. 5. P. 86-91.
- [8] Vol-Epstein A.B., Shpilberg M.B., Platonov V.V., Rudensky A.B. Oil shales - hydrogen donors during the thermal dissolution of brown coal of the Kansk-Achinsk basin // Chemistry of solid fuels. 1987. No. 2. P. 75-77.
- [9] Dyakova M.K. Transformation of solid fuel into liquid fuel by thermal dissolution / Proceedings of the IGI. Izd-in Academy of Sciences of the USSR. 1948. Vol. 2. P. 445-458.
- [10] Dyakova M.K. Production of artificial liquid fuels and chemical products by thermal dissolution of solid fuels // Chemical Processing of Fuels. M.: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1957. P. 261-275.
- [11] Vol-Epstein A.B., Shpilberg M.B., Gorlov E.G. Obtaining fuel products by thermal dissolution of enriched Baltic oil shale // Chemistry of solid fuels. 1983. No. 2. P. 59-68.
- [12] Vol-Epstein A.B., Shpilberg M.B., Gorlov EG et al. A method for producing liquid products from heavy oil products and solid fossil fuels / Patent No. 2024577. Priority 03.20.92.
- [13] Andrienko V.G., Gorlov E.G., Trifonov S.V., Chernukhin A.B. Thermal cracking unit for heavy oil / Patent No. 2058369. Priority 07.17.94.
- [14] Bochaver K.Z., Gorlov E.G. Installation of thermal cracking of heavy oil residues / Patent No. 2120462. Priority 10.10.94.
- [15] Gorlov E.G., Bochaver K.Z., Stein V.I. Thermal cracking unit for heavy oil residues / Patent No. 2114153. Priority 06.23.97.
- [16] Gorlov E.G., Bochaver K.Z., Stein V.I. The method of obtaining liquid products from oil residues / Patent No. 2114895. Priority 06/23/97.
- [17] Maloletnev A.S., Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Mylytkbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. The deepprocessing of oil residues conjunction with shales // Bulletin of KazNU named after al-Farabi. Ser. chem. 2012. No. 4 (68). P. 22-28.
- [18] Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Maloletnev A.S., Bayzhomartov B.B. Thermocatalytic hydrogenolysis of oil shale // Bulletin of KazNU named after al-Farabi. Ser. chem. 2012. No. 4 (68). P. 119-125.

[19] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Baizhomartov B.B. Thermocatalytical processing of coal and shales // Bulletin of KazNU named after al-Farabi.Ser.chem. 2012. No. 4(68). P. 126-133.

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

### Резюме

*Ж. Қайырбеков, И. М. Джелдыбаева, С. Қайролла, К. Қайыржанова*

#### АУЫР МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫ МЕН КЕНДІРЛІК КЕН ОРНЫНЫҢ ТАҚТАТАСЫН ТЕРМИЯЛЫҚ ҚАЙТА ӨНДЕУ

Жұмыста мотор отынының компоненттерін алу үшін Кендірлік жанғыш тақтатасы мен гудронды бірлесіп гидрогенизациялау бойынша зерттеулердің нәтижелері және сутегінің жоғары емес қысымымен гидрогенизациялау әдісін қолдану перспективалары келтірілген. Тақтатас пен гудронның термокрекинг процесін жүзеге асырудың ең оңтайлы технологиялық параметрлері 425°C температура болып табылады, процесті жүзеге асыру уақыты 60 минут және гудронға қосылатын тақтатас мөлшері 12,0% құрайды. Термокрекингтің қабылданған жағдайларында Кендірлік тақтатасын қолданғанда гудронға есептегенде аз мөлшерде кокс түзе отырып, ашық дистилляттардың жоғары шығымы алынады.

**Түйін сөздер:** термокаталитикалық деструкция, тақтатас, гудрон, ашық фракциялар шығымы, Кендірлік, тақтатастың органикалық массасы.

### Резюме

*Ж. Каирбеков, И. М. Джелдыбаева, С. Кайролла, К. Кайыржанова*

#### ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СЛАНЦЕВ И ТВЕРДОГО НЕФТЯНОГО ОСТАТКА КЕНДЕРЛЫКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В работе приведены результаты исследований по совместной гидрогенизации Кендырлыкского горючего сланца и гудрона для получения компонентов моторных топлив, а также перспективы применения метода гидрогенизации под невысоким давлением водорода. Установлено, что наиболее оптимальными технологическими параметрами осуществления процесса термокрекинга гудрона со сланцем являются температура 425 °С, время осуществления процесса 60 мин и сланца, добавляемого к гудрону, составляет 12,0 %. При использовании Кендерлыкского сланца в принятых условиях термокрекинга получается высокий выход светлых дистиллятов в расчёте на гудрон с низким коксообразованием.

**Keywords:** термокаталитическая деструкция, сланец, гудрон, выход светлых фракций, Кендырлык, органическая масса сланца.



Ye. S. SYCHEVA <sup>1</sup>, I. N. ANUARBEKOVA <sup>1</sup>, M. S. MUKANOVA <sup>1</sup>, T. M. SEILKHANOV <sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Sh. Ualikhanov Kokshetau State University, Kokshetau, Republic of Kazakhstan

## SUPRAMOLECULAR COMPLEX OF 1-METHYL-4-(3-(NAFTYL-1-OXY) PROP-1-INYL)PIPERIDIN-4-OL WITH SULPHATED ARABINOGALACTAN

**Abstract.** A synthesis of the supramolecular inclusion complex of 1-methyl-4-(3-(naphthyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl)piperidin-4-ol with sulfated arabinogalactan was developed. The optimal conditions for the interaction of the preparation KN-2 with AG-SO<sub>3</sub>H were developed, choosing the mass ratios of the starting reagents, solvents and the duration of the reaction. For many years at A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences the fundamental and applied research on creation of new highly effective and environmentally safe plant growth regulators have been carried out. The structure of the supramolecular inclusion complex of 1-methyl-4-(3-(naphthyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl)piperidin-4-ol with sulfated arabinogalactan was studied by the methods of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR. The synthesized new supramolecular complex promising as a preparation with low toxicity, biodegradability and high bioavailability for use in the pharmaceutical and agricultural practice.

**Keywords:** 1-Methyl-4-(3-(naphthyloxy)prop-1-ynyl)piperidin-4-ol, sulfated arabinogalactan, supramolecular inclusion complex, NMR <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectroscopy.

**Introduction.** The sulfated arabinogalactan (AG-SO<sub>3</sub>H) has a great interest for agriculture and medicine. It can act as a matrix for a directed transport of various drugs and biogenic metals due to its polymer structure. Sulfated arabinogalactan derivatives save a water solubility and membranotropy of a natural polysaccharide and possess anticoagulant and lipid-lowering activity. The presence of sulfate groups in the structure of arabinogalactan makes its a potential heparinoid, as well as an antimicrobial agent [1-3].

For many years at A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences the fundamental and applied research on creation of new highly effective and environmentally safe plant growth regulators have been carried out [4]. Previously, supramolecular complexes of arabinogalactan (AG) and cyclodextrin (CD) with 1-methyl-4-(3-(naphthalyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl)-piperidin-4-ol (Akipinol- $\alpha$  preparation) was developed. Screening the biological activity of the new AG/KN-2 complex was carried out on beans, wheat, barley and grapes. The investigation of the AG/KN-2 complex showed high survival rate of hard-rooted grape varieties (46% and 4%), as well as an increase of root formation (38,5% and 12,5%) compared to the control examples and preparation (KN-2), respectively [5].

## EXPERIMENTAL

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the samples were recorded in  $\text{DMSO-D}_6$  on a JNM-ECA 400 (Jeol) spectrometer by operating frequencies of 400 ( $^1\text{H}$ ), 100 MHz ( $^{13}\text{C}$ ). Chemical shifts are measured relative to the signals of residual protons or carbon atoms of deuterated dimethyl sulfoxide. In continuation of our research a synthesis of the supramolecular inclusion complex of 1-methyl-4-(3-(naphthyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl)piperidin-4-ol with sulfated arabinogalactan was developed. For the interaction of the drug KN-2 with AG- $\text{SO}_3\text{H}$  optimal conditions, choosing the mass ratios of the starting reagents, solvents and the duration of the reaction were developed.

## RESULTS and DISCUSSION

It was found that the synthesis inclusion complex of the some substances with AG- $\text{SO}_3\text{H}$  carried out by the highest yield at a mass ratio of the initial reagents 1:1 in DMSO medium, at the temperature of 50-55 ° C, and during the reaction time for 2-4 hours. After completion of the reaction, the resulting KN-2/AG- $\text{SO}_3\text{H}$  complex was precipitated by acetone or alcohol, after which the formed precipitate was filtered off and dried under vacuum.

The substrate molecules are introduced between the long polysaccharide chains of sulfated arabinogalactan, forming a supramolecular complex that has higher solubility in water compared to the original 1-methyl-4-(3-(naphthyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl)piperidin-4-ol.

The structure of the inclusion complex of 1-methyl-4-(3-(naphthyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl)piperidin-4-ol with sulfated arabinogalactan was studied by the methods of NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and scanning electron microscopy. A fragment of the supposed structure of the inclusion complex of 1-methyl-4-(3-(naphthyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl)piperidin-4-ol with AG- $\text{SO}_3\text{H}$  is shown in the figure 1.

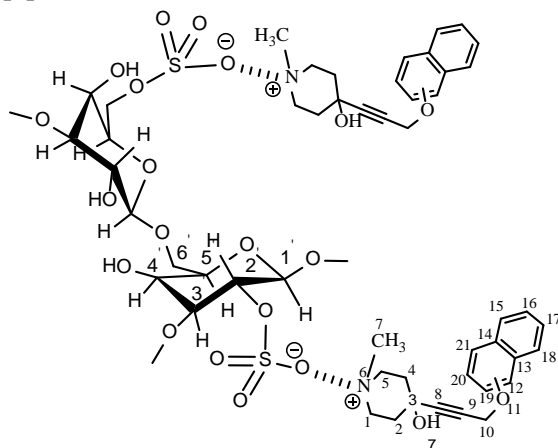


Figure 1 – A fragment of the supposed structure of the inclusion complex of 1-methyl-4-(3-(naphthyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl)piperidin-4-ol with AG- $\text{SO}_3\text{H}$

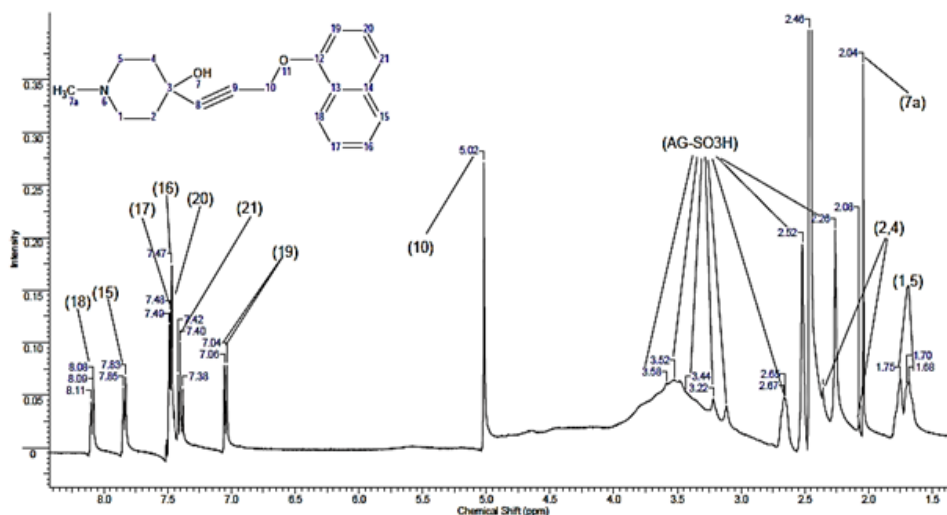


Figure 2 –  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the inclusion complex of 1-methyl-4-(3-(naphthyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl) piperidin-4-ol with AG-SO<sub>3</sub>H

In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the supramolecular complex KN-2/AG-SO<sub>3</sub>H (figure 2) in the high-field region  $\delta$  2.04 ppm is found a singlet signal corresponding to the protons of the N-methyl radical. The axial and equatorial protons H-1 and H-5, H-2 and H-4 of the equivalent CH<sub>2</sub> groups of the piperidine system are resonated in the region of  $\delta$  1,68-1,75 and 2,08-2,26 ppm wherein the signals of Ha protons are located in a stronger field than the signals of He protons.

A singlet signal with chemical shift  $\delta$  5,02 ppm was assigned to the protons of the secondary carbon atom C-10. In the weak field region are found chemical shifts of protons of the benzene nucleus. The protons H-19, H-15 and H-18 resonate as doublet signals in the region of  $\delta$  7,05, 7,83 and 8,09 ppm, respectively. In the range of 7,38 to 7,49 ppm are found the triplet signals of the protons H-16, H-17, H-20 and H-21.

Sulfasubstituted fragment -  $\beta$ -galactopyranose (figure 3) was chosen as a building block for interpretation of the NMR spectra of AG-SO<sub>3</sub>H. The protons of methine and methylene groups of galactopyranose unit of the complex AG-SO<sub>3</sub>H resonate in the high field region. The protons of the tertiary atoms C-2, C-3 and C-5 resonate at  $\delta$  3,22, 3,58 and 3,52 ppm, respectively. The proton H-6 resonates in the region of  $\delta$  3,70 ppm. The signals of H-1 and H-4 protons could not be identified.

In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (figure 4) signals of the equivalent atoms C-1 and C-5, C-2 and C-6 of the guest molecule piperidine are found in the region of  $\delta$  39,46 and 51,48 ppm, respectively. Chemical shift at  $\delta$  44,89 ppm was assigned to the methyl radical. The secondary carbon atom C-10 resonates in the region of  $\delta$  56,78 ppm. *Sp*-hybridized C-8 and C-9 atoms resonate in the weak field of  $\delta$  91,59 and 79,41 ppm.

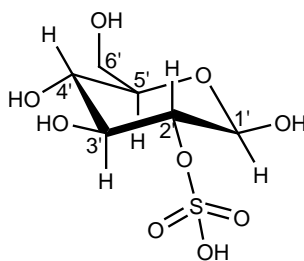


Figure 3 – Signals of a fragment of the elementary unit of sulfated arabinogalactan

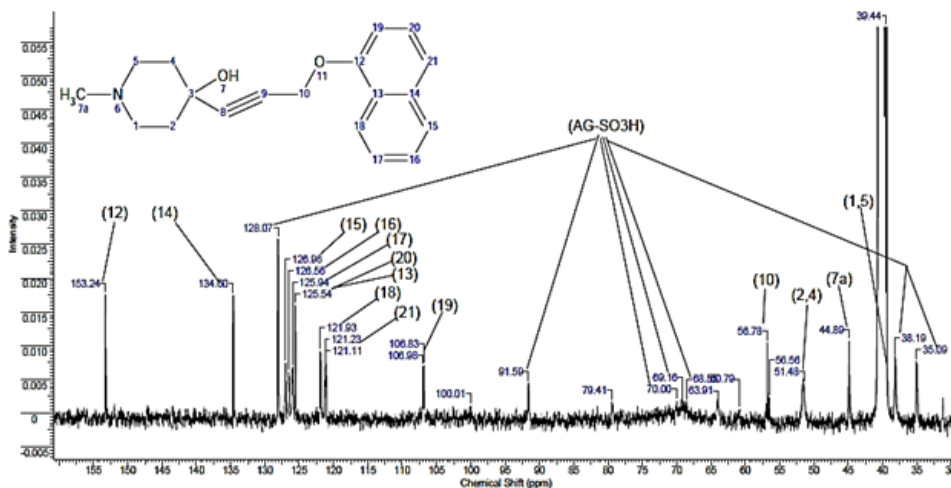


Figure 4 –  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the inclusion complex of 1-methyl-4-(3-(naphthyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl)piperidin-4-ol with AG-SO<sub>3</sub>H

Carbon atoms of the benzene nucleus resonate in a weak field. The following chemical shifts are characteristic for carbon atoms of methine groups:  $\delta$  (C-19) = 106,98 ppm;  $\delta$  (C-21) = 121,23 ppm;  $\delta$  (C-18) = 121,93 ppm;  $\delta$  (C-20) = 125,54 ppm;  $\delta$  (C-17) = 125,94 ppm;  $\delta$  (C-16) = 126,56 ppm;  $\delta$  (C-15) = 126,96 ppm. The quaternary carbon atoms C-12, C-13 and C-14 resonate in the region of  $\delta$  153,24, 125,54 and 134,60 ppm, respectively.

The carbon atoms C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 and C-6 of the elementary unit of AG resonate in the region of  $\delta$  100,01; 68,55; 70,00; 63,91; 69,16 and  $\delta$  60,79 ppm.

The values of chemical shifts of carbon atoms and hydrogen protons of the KN-2/AG-SO<sub>3</sub>H complex are shown in the table.

The analysis of spectral data showed that the signals of the H-3 and H-6 protons of the galactopyranose unit of AG-SO<sub>3</sub>H are shifted ( $\Delta\delta = 0,31\text{-}3,81$  ppm) due to their participation in the complexation process. The chemical shifts most protons of the KN-2 molecule are also shifted ( $\Delta\delta = 0\text{-}0,13$  ppm), that indicates formation of the supramolecular inclusion complex KN-2/AG-SO<sub>3</sub>H.

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectral data of the KN-2 and AG-SO<sub>3</sub>H  
in the free state and as part of the inclusion complex

№	CH	In a free state ( $\delta_0$ ), ppm.		As part of the complex ( $\delta$ ), ppm.		$\Delta\delta(\delta-\delta_0)$ , ppm.		
		<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	$\Delta\delta(^1\text{H})$	$\Delta\delta(^{13}\text{C})$	
1-methyl-4-(3-(naphthyl-1-hydroxy)prop-1-ynyl)piperidin-4-ol								
1	-CH <sub>2</sub> -	Ha	1,58	39,47	1,68	39,46	0,10	-0,01
		H <sub>β</sub>	1,67		1,75		0,08	
2	-CH <sub>2</sub> -	Ha	2,07	52,26	2,08	51,48	0,01	-0,78
		H <sub>β</sub>	2,39		2,26		-0,13	
3	C	–	65,09	–	*	–	–	
4	-CH <sub>2</sub> -	Ha	2,07	52,26	2,08	51,48	0,01	-0,78
		H <sub>β</sub>	2,39		2,26		-0,13	
5	-CH <sub>2</sub> -	Ha	1,58	39,47	1,68	39,46	0,10	-0,01
		H <sub>β</sub>	1,67		1,75		0,08	
7	-CH <sub>3</sub>	2,02	46,16	2,04	44,89	0,02	-1,27	
8	≡C-	–	92,32	–	91,59	–	-0,73	
9	≡C-	–	79,15	–	79,41	–	0,26	
10	-CH <sub>2</sub> -	5,01	56,84	5,02	56,78	0,01	-0,06	
12	C=	–	153,29	–	153,24	–	-0,05	
13	C=	–	125,60	–	125,54	–	-0,06	
14	C=	–	134,61	–	134,60	–	-0,01	
15	-CH=	7,84	128,04	7,83	126,96	-0,01	-1,08	
16	-CH=	7,48	126,96	7,47	126,56	-0,01	-0,40	
17	-CH=	7,48	126,48	7,47	125,94	-0,01	-0,54	
18	-CH=	8,11	121,94	8,09	121,93	-0,02	-0,01	
19	-CH=	7,05	106,93	7,04	106,98	-0,01	0,05	
20	-CH=	7,45	125,95	7,47	125,54	0,02	-0,41	
21	-CH=	7,40	121,12	7,42	121,11	0,02	-0,01	
AG-SO <sub>3</sub> H								
1	>CH-	4,81	103,82	*	100,01	–	-3,81	
2	>CH-	3,22	68,87	3,22	68,55	0	-0,32	
3	>CH-	3,80	70,32	3,58	70,00	-0,22	-0,32	
4	>CH-	4,16	66,55	*	63,91	–	-2,64	
5	>CH-	3,52	69,68	3,52	69,16	0	-0,52	
6	-CH <sub>2</sub> -	3,76	61,10	3,70	60,79	-0,06	-0,31	
*Signal not interpreted.								

**Conclusion.** For the interaction of the drug KN-2 with AG-SO<sub>3</sub>H optimal conditions, choosing the mass ratios of the initial reagents, solvents and the duration of the reaction were developed. Thus, the synthesized new supra-molecular complex promising as a preparation with low toxicity, biodegradability and high bioavailability for use in the pharmaceutical and agricultural practice.

*This work was carried out by financial support of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan within the framework of the program № BR05234667 “Physicochemical foundations of the creation of inorganic, organic, polymer compounds, systems and materials with desired properties”.*

#### REFERENCES

- [1] Kostyro Y.A., Medvedeva S.A. Anticoagulant activity of sulfated derivatives of arabinogalactan // Actual problems of biology, medicine and ecology. 2004. № 1. P. 279-280.
- [2] Patent RF №. 2319707. A method for producing sulfated derivatives of arabinogalactan with anticoagulant and lipid-lowering activity / Kostyro Y.A., Ganenko T.V., Medvedeva S.A., Sukhov B.G., Trofimov B.A. Publ. 03.20.2008. Bull. 5.
- [3] Kostyro Ya.A., Silizertseva O.A., Iskra A.I., Petrova E.N., Koryakina L.B., Vereshchagina S.A., Fadeeva T.V., Alekseev K.V., Gumennikova E.N., Kostyro V.V., Ganenko T.V., Stankevich V.K., Trofimov B.A. Prospects of development and use of heparinoid-based preparations in medical practice // Bulletin of the Eastern Siberian Scientific Center of the SD RAMS. 2011. № 4(80). P. 2. P. 249-254.
- [4] Erzhanov K.B., Vizer S.A., Sycheva Ye.S. Creation of innovative plant growth regulators for a broad spectrum of action. Almaty, 2017. 158 p.
- [5] Sultanova Z.K., Sycheva E.S., Kazybaeva S.Zh., Nikolsky M.A. Testing of plant growth regulators by growing grapes seedlings in the conditions of the Republic of Kazakhstan and the Russian Federation // Scientific works of the FSBSI “NCZRIGV”. Russia, Krasnodar. 2016. Vol. 11. P. 94-98.

#### Резюме

*Е. С. Сычева, И. Н. Әнуарбекова, М. С. Мұқанова, Т. М. Сейілханов*

#### 1-МЕТИЛ-4-(3-(НАФТИЛ-1-ОКСИ)ПРОП-1-ИНИЛ)ПИПЕРИДИН-4-ОЛДЫҢ СУЛЬФАТТЫ АРАБИНОГАЛАКТАНМЕН СУПРАМОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСЫ

Асқын молекулалық кіріккен 1-метил-4- (3-(нафтил-1-гидрокси) проп-1-инил) пиперидин-4-олдың сульфатты арабиногалактан алу жүзеге асырылды. КН-2 және AG-SO<sub>3</sub>H препараттарының массалық өзара қатынастарына қарай, еріткіш бойында әрекеттесу уақыты ескерілген тиімді жағдайлар анықталынды. Аталған тұрғыдағы экологиялық таза және жоғары тиімділікті өсімдіктер мен жеміс ағаштарына арналған өсу стимуляторларын синтездеу жұмыстары Ә.Бектуров атындағы Химия ғылымдары институтының іргелі және қолданбалы көпжылғы зерттеулерінің жалғасы болып табылады. Асқын молекулалық кіріккен 1-метил-4- (3-(нафтил-1-гидрокси) проп-1-инил) пиперидин-4-олдың сульфатты арабиногалактанның құрылымы <sup>1</sup>H және <sup>13</sup>C ЯМР әдістерімен зерттелінді. Алынған асқын молекулалық кіріккен 1-метил-4- (3-(нафтил-1-гидрокси) проп-1-инил) пиперидин-4-олдың сульфатты

арабиногалактан қосылысының токсикалық улы қасиеті төмен, биологиялық ыдырау мен қол жетімділігі олардың фармацевтика және ауыл шаруашылық салаларында пайдалануға кең жол ашады.

**Түйін сөздер:** 1-метил-4-(3-(нафтил-1-окси)проп-1-инил)пиперидин-4-ол, сульфатты арабиногалактан, супрамолекулалық кешенді қосылыс, ЯМР  $^1\text{H}$  және  $^{13}\text{C}$  спектроскопия.

### Резюме

*Е. С. Сычева, И. Н. Әнуарбекова, М. С. Муканова, Т. М. Сейлханов*

#### СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПЛЕКС 1-МЕТИЛ-4-(3-(НАФТИЛ-1-ОКСИ)ПРОП-1-ИНИЛ)ПИПЕРИДИН-4-ОЛА С СУЛЬФАТИРОВАННЫМ АРАБИНОГАЛАКТАНОМ

Разработан синтез надмолекулярного комплекса включения 1-метил-4-(3-(нафтил-1-гидрокси) проп-1-инил) пиперидин-4-ола с сульфатированным арабиногалактаном. Определены оптимальные условия взаимодействия препарата КН-2 с  $\text{AG-SO}_3\text{H}$  с выбором массовых соотношений исходных реагентов, растворителей и продолжительности реакции. В течение многих лет в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова проводились фундаментальные и прикладные исследования по созданию новых высокоэффективных и экологически безопасных регуляторов роста растений. Структура надмолекулярного комплекса включения 1-метил-4-(3-(нафтил-1-гидрокси) проп-1-инил) пиперидин-4-ола с сульфатированным арабиногалактаном была изучена методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Синтезирован новый надмолекулярный комплекс, перспективный в качестве препарата с низкой токсичностью, биоразлагаемостью и высокой биодоступностью для использования в фармацевтической и сельскохозяйственной практике.

**Ключевые слова:** 1-метил-4-(3-(нафтил-1-окси)проп-1-инил)пиперидин-4-ол, сульфатированный арабиногалактан, супрамолекулярный комплекс включения, спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

А. А. ЖУБАНОВ, К. М. ТАЛИПОВА, С. С. КОЖАБЕКОВ

АО "Казахстанско-Британский технический университет", Алматы, Республика Казахстан

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ НА ОСНОВЕ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

**Аннотация.** Статья посвящена синтезу сополимеров на основе малеинового ангидрида и линейных  $\alpha$ -олефинов. Для синтеза сополимеров использованы длиноцепные  $\alpha$ -олефины – додецен-1, тетрадецен-1 и октадецен-1. Сополимеризацию проводили методом иницированной радикальной полимеризации в среде ароматического растворителя. Сополимеры охарактеризованы методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. Определены вязкостные характеристики сополимеров методом капиллярной вискозиметрии.

Депрессорную активность сополимеров оценивали путем исследования сравнительных реологических и низкотемпературных свойств нефти (ASTMD97, ASTMD5853) термообработкой нефти при 60<sup>0</sup>C и различной дозировкой сополимеров. Синтезированные сополимеры проявили депрессорную активность, улучшая текучесть нефти при низких температурах. Показано, что эффективность действия полимерных депрессорных присадок определяется длиной цепипендантных групп  $\alpha$ -олефинов.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -олефины, сополимеры, малеиновый ангидрид, температура потери текучести, нефть.

**Введение.** Депрессорные присадки являются наиболее эффективным и экономически оправданным средством для улучшения низкотемпературных свойств парафинистых нефтей и снижения гидродинамического сопротивления при перезапуске трубопровода. Депрессорные присадки при малых дозах могут положительно повлиять на реологические свойства нефти, такие, как динамическая вязкость и напряжение сдвига. Подбор депрессорных присадок зависит от компонентного состава нефти.

Одним из наиболее перспективных направлений в разработке депрессорных присадок является синтез амфифильных сополимеров, имеющих в своей структуре функциональные группы, отвечающие за гидрофильно-липофильные свойства [1, 2]. Амфифильные сополимеры, как поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладают депрессорными свойствами благодаря гидрофильно-липофильному взаимодействию с растущими кристаллами парафина в нефтяной дисперсной среде. Длинноцепные алкильные компоненты в структуре сополимера сокристаллизуются с молекулами парафина, тогда как полярная часть сдерживает объединение зарождающихся парафиновых кристаллов, тем самым модифицирует структуру кристаллов парафина, предотвращая образование пространственно-сетчатых структур [3, 4]. Сополимеры малеинового ангидрида с этиленом, изобутиленом и



стиролом синтезированные методом радикальной сополимеризации, как правило, относятся к сополимерам, имеющим чередующееся строение [5]. В некоторых источниках к сополимерам с чередующейся микроструктурой традиционно относят сополимеры малеинового ангидрида с линейными  $\alpha$ -олефинами [6-8].

В настоящей работе проведен синтез сополимеров на основе малеинового ангидрида и  $\alpha$ -олефинов -додецен, тетрадецен, октадецен. Полученные сополимеры были испытаны как депрессорные присадки (PPD) для нефти месторождения Акшабулак.

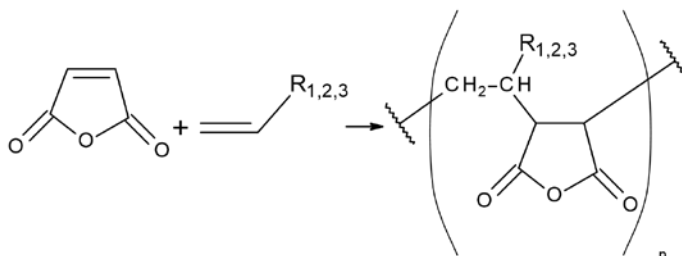
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты.** 1-Додецен, 1-тетрадецен, 1-октадецен, малеиновый ангидрид, бензоил пероксид (Sigma-Aldrich) применяли без дополнительной очистки. В качестве растворителя использовали толуол (х.ч.). Метанол применяли без очистки.

**Синтез сополимеров.** Сополимеры на основе  $\alpha$ -олефинов с малеиновым ангидридом синтезированы путем свободно радикальной полимеризации при соотношении  $\alpha$ -олефинов к малеиновому ангидриду 1:1. Малеиновый ангидрид и  $\alpha$ -олефин смешивали в трёхгорлой колбе в атмосфере азота при постоянном перемешивании. Сополимеризацию проводили в растворе толуола при 100°C в течение 4 ч с использованием дибензоилпероксида в качестве инициатора (4 мас.%). Сополимер осаждали в избыточном объеме метанола, фильтровали и сушили в вакууме при 60°C. Выход сополимера ДДЦ-МА составлял – 81%, ТДЦ-МА – 79%, ОДЦ-МА – 83%.

На рисунке 1 представлена предполагаемая схема структуры сополимеров на основе линейных  $\alpha$ -олефинов с малеиновым ангидридом поли(1-додецен)-чер-(малеиновый ангидрид (ДДЦ-МА)), поли(1-тетрадецен)-чер-(малеиновый ангидрид (ТДЦ-МА)), поли(1-октадецен)-чер-(малеиновый ангидрид (ОДЦ-МА)).

Все три сополимера представляют собой белые порошки, растворимые в толуоле и тетрагидрофуране.



R<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(ОДЦ-МА)

R<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(ТДЦ-МА)

R<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>(ДДЦ-МА)

Рисунок 1 – Схема структуры сополимеров на основе  $\alpha$ -олефинов (ОДЦ-МА, ТДЦ-МА, ДДЦ-МА) и малеинового ангидрида (МА)

Структура сополимеров анализировалась методом ИК-Фурье-спектрометрии в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Для сополимеров малеинового ангидрида и альфа-олефинов в ИК-спектрах характерны полосы валентных колебаний карбонильной группы С=О в сложном эфире область 1710- 1713 см<sup>-1</sup>. Характеристичные колебания в области (1770–1775 и 1850–1855 см<sup>-1</sup>) относятся к С=О валентным колебаниям в циклических ангидридных звеньях. Полосы между 2924-2926 см<sup>-1</sup> отвечают валентным ассиметричным колебаниям СН<sub>3</sub> – групп, 2855-2857 относятся к валентным ассиметричным колебаниям СН<sub>2</sub>– групп. Приведенные данные свидетельствуют о наличии основных функциональных групп в структуре сополимеров, указанной на схеме (рисунок 1).

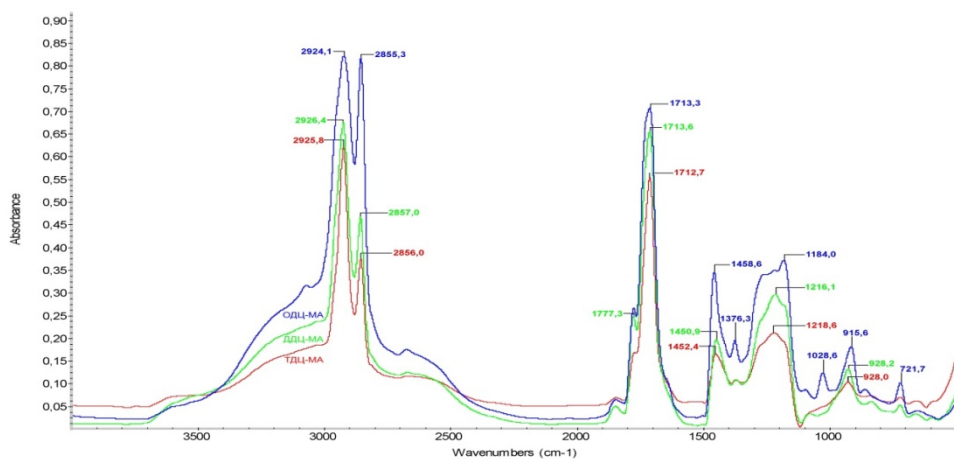


Рисунок 2 – ИК-спектр сополимеров (ОДЦ-МА, ТДЦ-МА, ДДЦ-МА) с Фурье преобразованием

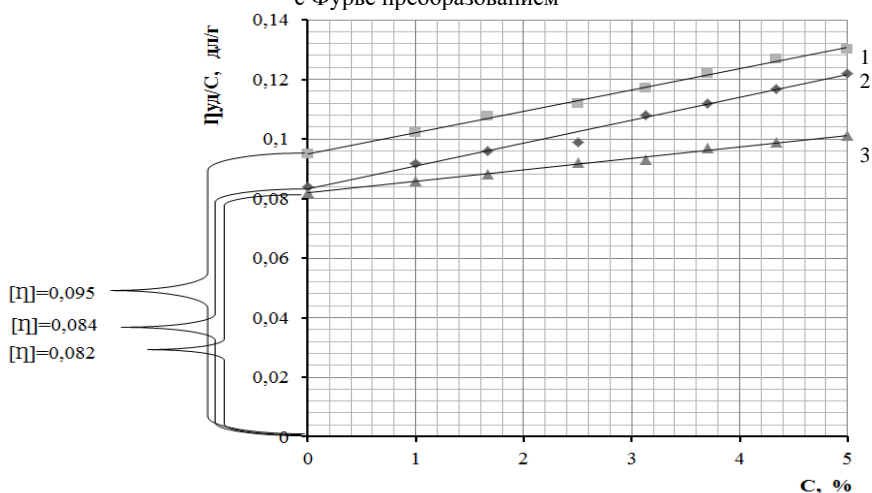


Рисунок 3 – Характеристические вязкости сополимеров: 1 – ДДЦ-МА; 2 – ОДЦ-МА; 3 – ТДЦ-МА

Для синтезированных сополимеров методом капиллярной вискозиметрии в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) определены вязкостные характеристики. Для измерения вязкости применяли вискозиметр Убеллоде, характеристическую вязкость сополимеров определяли методом разбавления 5% раствора в ТГФ. Результаты определения вязкости сополимеров приведены на рисунке 3. Из рисунка видно, что характеристические вязкости сополимеров отличаются друг от друга незначительно, что, по-видимому, связано с близкими значениями молекулярных масс сополимеров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез депрессорных присадок на основе малеинового ангидрида и  $\alpha$ -олефинов был обусловлен тем, что сополимеры, полученные из указанных реагентов обладают амфифильными свойствами [10]. Линейные  $\alpha$ -олефины имеют сродство к липофильным молекулам парафина, тогда как малеиновый ангидрид отвечает за гидрофильные свойства сополимера. Синтез сополимера малеинового ангидрида с  $\alpha$ -олефинами проводили методом свободнорадикальной полимеризации в растворе. В качестве инициатора был использован пероксид бензоила. Для получения сополимеров с чередующейся структурой все синтезы проводились в соотношении мономеров 1:1. Синтезированные сополимеры испытаны в качестве депрессорной присадки на парафинистой нефти Акшабулак. Физико-химические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики нефти Акшабулак

№	Характеристика	Полученные значения	Метод испытания
1	Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	813,3	ГОСТ 3900-85 МИ 2153-2001
2	Содержание воды, %	0,1	ГОСТ 2477-65
3	Концентрация хлористых солей, мг/дм <sup>3</sup>	20	ГОСТ 21534-76
4	Температура потери текучести, °C	21	ASTM D 97
5	Массовая доля парафина, %	14,3	ГОСТ 11851-85
6	Массовая доля смол селикагелевых, %	8,6	ГОСТ 11858-66
7	Массовая доля асфальтенов, %	0,6	ГОСТ 11858-66
8	Кинематическая вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	4,2	ASTM D 445-96

Реологические свойства нефти зависят от физико-химических характеристик нефти. На текучесть нефти влияют такие факторы, как температура, содержание в нефтях парафинов, асфальтенов и смол. Нефть месторождения Акшабулак являются парафинистой с низкой смолистостью и низким содержанием асфальтенов. Низкое содержание асфальто-смолистых веществ и

высокое содержание парафинов обуславливают высокие значения температуры потери текучести этой нефти. Главную роль, определяющую температуру потери текучести нефти, выполняют твердые парафины  $C_{20}$  и выше. Для нефти месторождения Акшабулак определено молекулярно-массовое распределение *n*-алканов методом газовой хроматографии (рисунки 4). Содержание парафинов в нефти Акшабулак определяли по программе имитированной дистилляции углеводородов на хроматографе AutoSystem XL фирмы PerkinElmer, США.

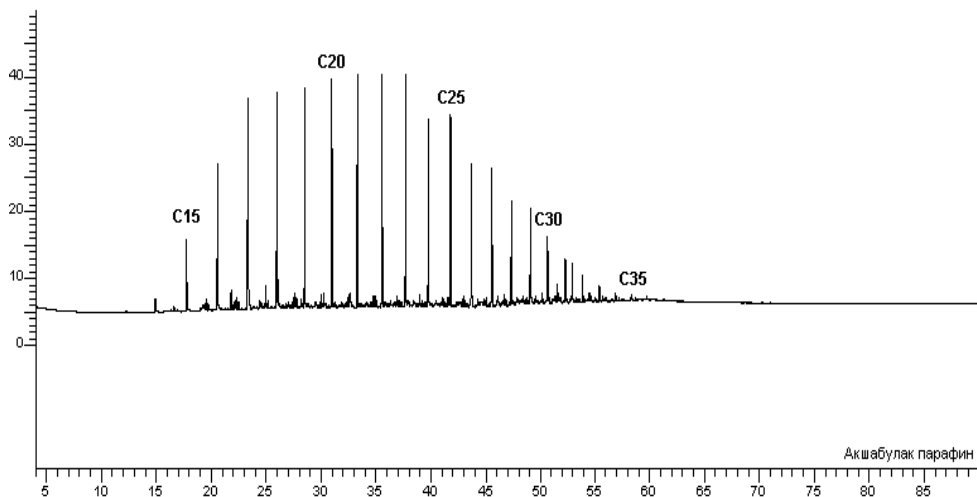


Рисунок 4 – Хроматограмма распределения *n*-алканов в нефти Акшабулак

Таблица 2 – Распределение твердых парафинов в нефти Акшабулак

$C_{20}$	$C_{21}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{24}$	$C_{25}$	$C_{26}$	$C_{27}$	$C_{28}$
1,0704	1,1604	1,0927	1,1640	0,9475	0,9434	0,7442	0,7101	0,5464
$C_{29}$	$C_{30}$	$C_{31}$	$C_{32}$	$C_{33}$	$C_{34}$	$C_{35}$	$C_{36}$	$C_{37}$
0,5477	0,3483	0,2457	0,1476	0,0945	0,0521	0,0266	0,0203	0,0097
$C_{38}$	$C_{39}$	$C_{40}$	$C_{41}$	$C_{42}$	$C_{43}$	$C_{44}$	$C_{45}$	
0,0066	0,0046	0,0001	0,0004	0,0004	0,0003	0,0001	0,0001	

Из представленных данных видно, что основная доля *n*-алканов в нефти приходится на парафины группы  $C_{20}$  –  $C_{34}$ . В свою очередь, среди этой группы наибольшее процентное содержание приходится на парафины  $C_{20}$  –  $C_{30}$ , а наименьшее – на  $C_{31}$  –  $C_{45}$ . Парафины группы  $C_{20}$  –  $C_{34}$  плавятся в интервале 36-70°C. В дальнейших экспериментах применяли термообработку нефти с присадкой и без присадки при 60°C.

Эффективность действия депрессорных присадок для сырой нефти месторождения Акшабулак (Казахстан) оценивали по степени понижения температуры потери текучести (ТПТ) и реологическим характеристикам нефти. Температуру потери текучести (ТПТ) определяли в соответствии с методикой ASTM D 5853 при концентрациях: 300, 500 ppm. Реологические измерения проводились с использованием ротационного реометра RheoLabQC («AntonPaar», Австрия), с программным обеспечением Rheoplus 3.0, оснащенного термостатированной системой охлаждения с контролем температуры. Измерения проводились с применением двухщелевого коаксиального цилиндра DG42.

Реологические данные по испытанию нефти с депрессорными присадками представлены на рисунке 5. Видно, что сополимеры в различной степени влияют на реологическое поведение нефти. Реологические свойства нефти заметно улучшаются с увеличением длины цепи  $\alpha$ -олефинов в сополимере. Наилучшую депрессорную активность проявляет сополимерполи(1-октадецен)-чер-(малеиновый ангидрид) спендантной группой ( $C_{16}$ ). По эффективности действия депрессорная присадка поли(1-додецен)-чер-(малеиновый ангидрид), уступает сополимеру ОДЦ-МА вследствие уменьшения длины цепи  $\alpha$ -олефина ( $C_{10}$ ).

При дозировке сополимеров 300 и 500 ppm температура потери текучести нефти Акшабулак снижается по сравнению с термообработанной нефтью на 8-10°C, что указывает на депрессирующую активность сополимеров. Наибольший депрессирующий эффект наблюдался для сополимера ОДЦ-МА.

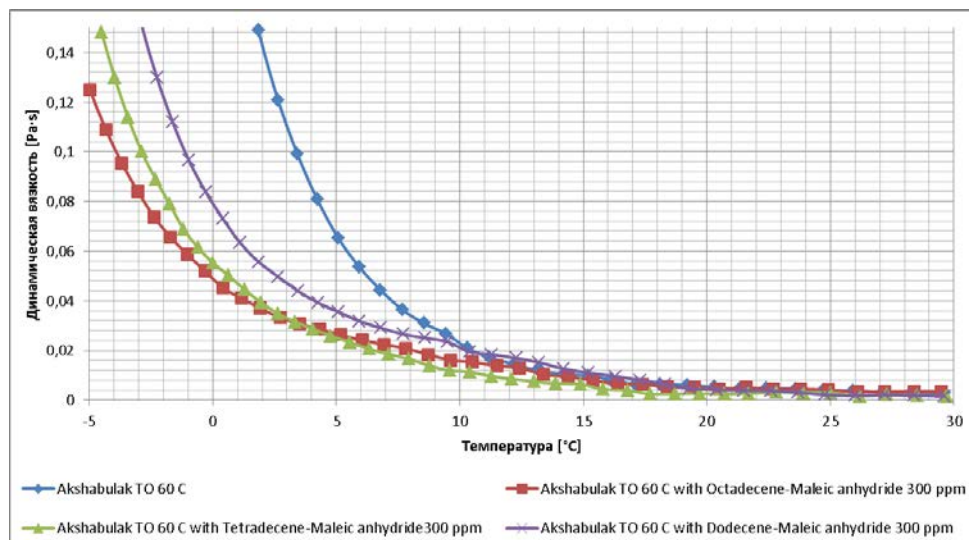


Рисунок 5 – Кривая зависимости динамической вязкости нефти Акшабулак от температуры с дозировкой депрессорных присадок (ОДЦ-МА, ТДЦ-МА, ДДЦ-МА) и с термообработкой при 60°C

Таблица 2 – Зависимость температуры потери текучести нефти Акшабулак с добавлением депрессорных присадок и без присадки

Образец	ТПТ	
	300 ppm	500 ppm
Без присадки с ТО 60°C	+6	
С присадкой ДДЦ-МА	-2	-1
С присадкой ТДЦ-МА	-3	-2
С присадкой ОДЦ-МА	-4	-3

На основании исследования можно сделать следующие заключения: синтезированные сополимеры на основе  $\alpha$ -олефинов с различной длиной боковых групп с малеиновым ангидридом обладают депрессорными свойствами по отношению к парафинистым нефтям. При этом отмечается тенденция улучшения реологических свойств нефти Акшабулак с ростом длины цепи пendantsных групп при  $\alpha$ -олефине.

**Выводы.** Показано, что с ростом длины пendantsных групп повышается эффективность депрессорных присадок. Соплимер поли(1-октадецен)-чер-(малеиновый ангидрид) с пendantsной группой(C<sub>16</sub>) является более эффективной депрессорной присадкой в ряду синтезированных сополимеров.

*Работа выполнена по программно-целевому финансированию №BR 05236800 "Решение стратегических и прикладных задач в нефтегазовой отрасли Казахстана" по разделу "Разработка технологии синтеза полимерных присадок специального назначения для нефтегазовой отрасли" согласно договору № 208 от 19 марта 2018 г. с Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Alexandridis P. // Curr. Opt. Coll. Int. Sci. – 1996. – Vol. 1. – P. 490.
- [2] Wei B. // J. Petrol. Explor. Product. Technol. 2015. – Vol. 5. – P. 391.
- [3] Yang F., Zhao Y., Sjoblom J., Li C., Paso K.G. // J. Disp. Sci. Technol. 2015. – Vol. 36. – P. 213.
- [4] Khidr T.T. // Pet. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 25. – P. 671.
- [5] Machi S., Sakai T., Gotoda M., Kagiya T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. – 1966. – Vol. 4. – P. 821.
- [6] Kellou M., Jenner G. // Makromol. Chem. – 1978. – Vol. 180. – P. 1687.
- [7] Kitano T., Kawaguchi S., Anazawa N., Minakata A. // Macromolecules. – 1987. – Vol. 20. – P. 2498.
- [8] Chan A.S.W., Groves M., Malardier-Jugroot C. // Mol. Simul. – 2011. – Vol. 37. – P. 701.
- [9] Zeng W., Shiota Y. // Macromolecules. 1989. – Vol. 22. – P. 4204.
- [10] Нифантьева И.Э., Виноградова А.А., Бондаренков Г.Н. и др. Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2018. Т. 60, № 4. – С. 319-30.

## REFERENCES

- [1] Alexandridis P. // Curr. Opt. Coll. Int. Sci. 1996. Vol. 1. P. 490.
- [2] Wei B. // J. Petrol. Explor. Product. Technol. 2015. Vol. 5. P. 391.
- [3] Yang F., Zhao Y., Sjoblom J., Li C., Paso K.G. // J. Disp. Sci. Technol. 2015. Vol. 36. P. 213.
- [4] Khidr T.T. // Pet. Sci. Technol. 2007. Vol. 25. P. 671.
- [5] Machi S., Sakai T., Gotoda M., Kagiya T. // J. Polym.Sci., Polym.Chem. 1966. Vol. 4. P. 821.
- [6] Kellou M., Jenner G. // Makromol. Chem. 1978. Vol. 180. P. 1687.
- [7] Kitano T., Kawaguchi S., Anazawa N., Minakata A. // Macromolecules. 1987. Vol. 20. P. 2498.
- [8] Chan A.S.W., Groves M., Malardier-Jugroot C. // Mol. Simul. 2011. Vol. 37. P. 701.
- [9] Zeng W., Shiota Y. // Macromolecules. 1989. Vol. 22. P. 4204.
- [10] Nifantieva I.E., Vinogradova A.A., Bondarenkov G.N. and others. High Molecular Compounds. Series B. 2018. Vol. 60, No. 4. P. 319-30.

## Резюме

*Ә. Ә. Жұбанов, Қ. М. Тәліпова, С.С.Кожабеков*

**$\alpha$  -ОЛЕФИНДЕР МЕН МАЛЕИН АНГИДРИДІНІҢ НЕГІЗІНДЕГІ ПАРАФИНДІ  
МҰНАЙЛАРҒА АРНАЛҒАН ДЕПРЕССОРЛЫҚ  
ҚОСПАЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ СИНТЕЗДЕУ**

Мақала әртүрлі тізбектес  $\alpha$ -олефиндер мен малеин ангидридінің негізіндегі сополимерлердің синтезіне бағытталған. Синтезді іске асыру үшін тізбектес  $\alpha$ -олефиндер: додецен-1, тетрадецен-1 и октадецен-1 қолданылды. Сополимерлеу ароматикалық ерткіштік ортада инициаторлы радикалдық полимерлеу тәсілі арқылы жүргізілді. Сополимерлер Фурье түрлендірілген инфракызыл спектроскопия әдісі арқылы сипатталды. Сополимерлердің тұтқырлық қасиеттері капиллярлы вискозиметр әдісі арқылы анықталды.

Сополимерлердің депрессорлық белсенділігі мұнайдың 60°C температурада термоөңдеп, әр-түрлі мөлшерде сополимерлерді қосып, реологиялық және төмен температуралы (ASTM D 97, ASTM D 5853) қасиеттерін салыстыру арқылы анықталды. Синтезделген сополимерлер төмен температурада мұнайдың аққыштығын жақсарту арқылы депрессорлық белсенділігін көрсетті. Полимерлік қоспалардың белсенділігі пенданттық топтағы  $\alpha$ -олефиндердің ұзындығына байланысты екендігі көрсетілді.

**Түйін сөздер:**  $\alpha$ -олефиндер, сополимерлер, малеинді ангидрид, аққыштықты жоғалту температурасы, мұнай.

**Summary**

*A. A. Zhubanov, K. M. Talipova, S. S. Kozhabekov*

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF DEPRESSIVE ADDITIVES FOR WAXY OILS  
BASED ON  $\alpha$ -OLEFINS AND MALEIN ANHYDRIDE**

This article is devoted to the synthesis of copolymers based on maleic anhydride and linear  $\alpha$ -olefins. For the synthesis of copolymers used long-chain  $\alpha$ -olefins - dodecene-1, tetradecene-1 and octadecene-1. The copolymerization was carried out by the method of initiated radical polymerization in an aromatic solvent medium. The copolymers are characterized by infrared Fourier spectroscopy. The viscosity characteristics of the copolymers were determined by capillary viscometry.

The depressor activity of the copolymers was evaluated by examining the comparative rheological and low temperature properties of oil (ASTM D 97, ASTM D 5853) by heat treatment of oil at 60°C and various dosage of the copolymers. The synthesized copolymers showed depressive activity, improving the fluidity of oil at low temperatures. It was shown that the effectiveness of polymer depressant additives is determined by the chain length of the pendant groups of  $\alpha$ -olefins.

**Key words:**  $\alpha$ -olefins, copolymers, maleic anhydride, pour point, oil.



УДК 546.63

*М. М. МАТАЕВ<sup>1</sup>, У. М. ЕСИМКАНОВА<sup>1</sup>, М. Б. АЛЕХИНА<sup>2</sup>,  
М. П. КОПБАЕВА<sup>3</sup>, А. В. БЕРЕЗОВСКИЙ<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,

<sup>3</sup>ТОО «Институт высоких технологий», Алматы, Республика Казахстан

## РАЗДЕЛЬНАЯ ДЕСОРБЦИЯ СКАНДИЯ И ПРИМЕСЕЙ

**Аннотация.** С целью разделения скандия от вредных примесей и РЗМ проведены эксперименты по дробной десорбции. На первой стадии для отделения вредных примесей, таких как Fe, Al, Th, в качестве десорбирующего раствора использовали раствор серной кислоты с концентрацией 75 г/дм<sup>3</sup>. На второй раствором карбоната натрия с концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup> десорбировали скандий. На третьей – для десорбции РЗМ использовали раствор сульфата аммония с концентрацией 300 г/дм<sup>3</sup>.

При карбонатной десорбции происходит полный переход скандия в раствор. Обработка раствором сульфата аммония с концентрацией 350 г/дм<sup>3</sup>, проведенная с целью удаления РЗМ с фосфорсодержащих ионитов ТР260 и ВМСС после осуществления карбонатной десорбции показала свою неэффективность.

**Ключевые слова:** скандий, РЗМ, дробная десорбция, динамический режим, фосфорсодержащие иониты, ионный обмен.

**Введение.** Скандий является драгоценным металлом из-за сложных металлургических процессов его выделения, очистки и восстановления. Широко применяется на высокопрочных алюминиевых сплавах, в твердооксидных топливных элементах, электронике и в лазерной технике [1, 2].

Ввиду низкого содержания, скандий обычно выделяется из остатков различных источников таких, как растворы уранового производства [3, 4, 14] в качестве побочного продукта при переработке хвостов и, отходы производства титанового пигмента, отходы хлорирования ильменита, остатки переработки вольфрама и красного шлама [5].

Среди перспективных источников добычи скандия являются пром-продукты переработки урановых руд – растворы подземного выщелачивания (ПВ) урана.

Извлечение скандия уранового производства изучали исследователи [6, 7].

Попутное извлечение скандия при добыче урана методом подземного скважинного выщелачивания предусматривает переработку возвратных растворов после сорбции урана и включает себе следующие основные процессы: сорбционное концентрирование скандия на ионообменных смолах от примесей, десорбция скандия, экстракционная очистка и осаждение товарных концентратов.

В работе проведены исследования по отдельной десорбции скандия и примесей более селективными ионообменными смолами п скандию. Известно, что фосфорсодержащие иониты являются наиболее эффективными сорбентами [8] для концентрирования скандия из растворов сложного многокомпонентного состава. Селективность данного вида сорбентов объясняется процессом комплексообразования [9] при взаимодействии иона скандия с фосфорсодержащей функциональной группой . Поэтому нами осуществлен поиск фосфорсодержащих ионитов, предназначенных для извлечения скандия из урановых растворов.

В литературе опубликовано значительное число работ, посвященных вопросам синтеза фосфорсодержащих сорбентов [10], изучению механизма и кинетики сорбции [11].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные смолы для проведения тестовых экспериментов по сорбции скандия:

1. Lewatit TP 260, функциональная группа - аминотилфосфоновая кислота;
2. POLION ВМСС- функциональная группа – аминотилфосфорная.

Химический состав МСУ для проведения экспериментов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходного МСУ

Элементы	Sc	Ce	La	Y	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al	Th
Содержание, мг/дм <sup>3</sup>	0,065	3,82	1,3	1,66	0,44	0,14	0,56	0,084

В экспериментах использовали реактивы: серная кислота (ХЧ), карбонат натрия (ЧДА), сульфат аммония (ЧДА).

Подготовку ионитов к испытаниям проводили в соответствии с ГОСТ 10896-78 [12].

Для исследования процесса десорбции в динамических условиях предварительно замоченный и переведенный в нужную форму ионит помещали в колонки (V – 30 см<sup>3</sup>), выполненные из оргстекла, и пропускали через зажатый объем ионита исследуемый раствор до полного насыщения ценным компонентом. Подача раствора осуществлялась «снизу-вверх» с помощью перистальтического насоса с обеспечением постоянного расхода жидкости 0,03 дм<sup>3</sup>/ч. Маточные растворы (десорбаты) фракционно отбирались, анализировались на содержание скандия, РЗМ и примесей с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой серии ICAP-Q модель ICAP-Q. Thermo Fisher Scientific, Германия. Предел обнаружения прибора по Sc и РЗМ составляет 5 мкг/дм<sup>3</sup>.

При расчете использовалось отношение концентрации целевого элемента в десорбате ( $C_e$ ) к концентрации во входящем растворе ( $C_0$ ) как функция от длительности или объема пропущенного раствора. Интегральная площадь под выходной кривой позволяет найти количество сорбированного целевого элемента. Суммарное количество сорбированного элемента рассчитывалось по формуле:

$$Q = \int_0^{V_e} \frac{(C_0 - C_e)}{m} dV_e,$$

где  $V_e$  – объем раствора, прошедшего через колонну,  $\text{см}^3$ ;  $m$  – масса ионита.

Полную динамическую обменную ёмкость абсолютно-сухого ионита по  $Sc$  (на элемент), рассчитанную по результатам десорбции, определили по формуле:

$$E_{ДОЕ} = \frac{C \times V_p}{m_{\text{ионита}}}$$

где  $C$  – концентрация  $Sc$  в десорбирующем растворе,  $\text{мг}/\text{см}^3$ ;  $V_p$  – объём десорбирующего раствора,  $\text{см}^3$ ;

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 1–14 представлены кривые десорбции скандия, РЗМ и примесей из насыщенной смолы в динамическом режиме. В таблице 2 представлены рассчитанные значения ёмкости смол и значения степеней десорбции скандия и примесей.

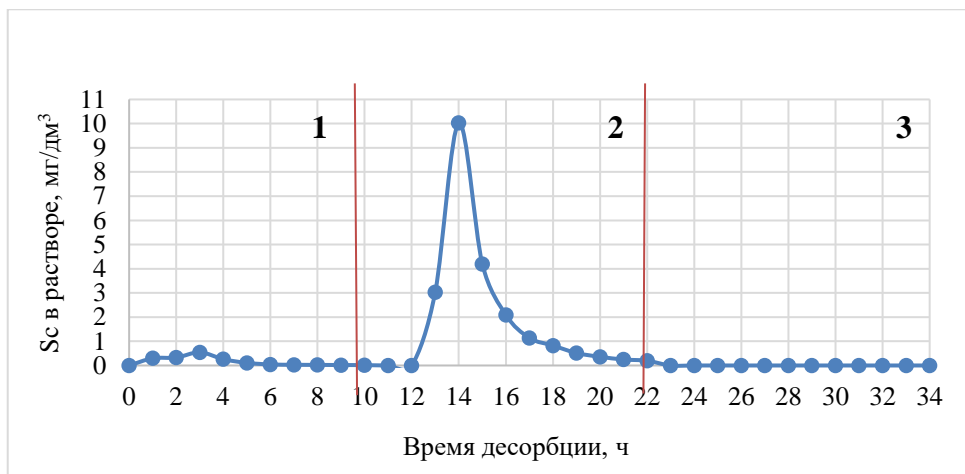


Рисунок 1 – Десорбция скандия с насыщенной смолы TP-260:  
1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300  $\text{г}/\text{дм}^3$

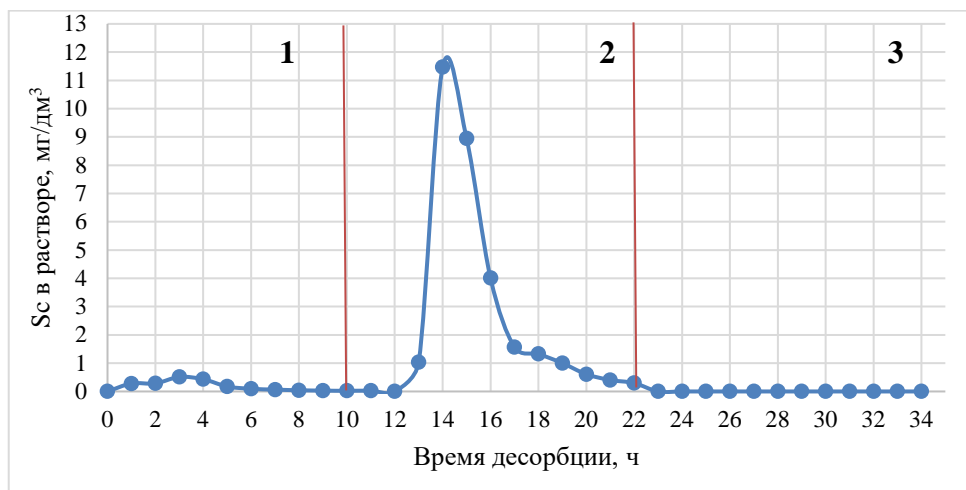


Рисунок 2 – Десорбция скандия с насыщенной смолы ВМСС:  
 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>

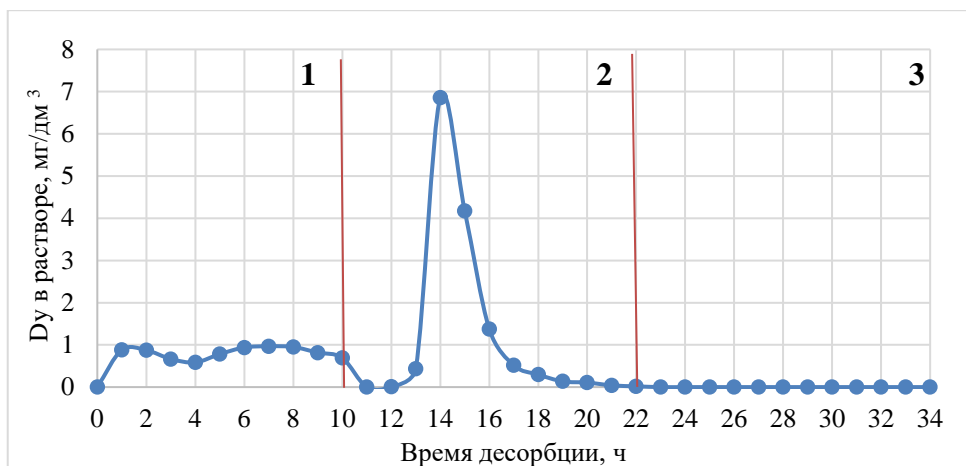


Рисунок 3 – Десорбция Ду с насыщенной смолы TP-260:  
 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>

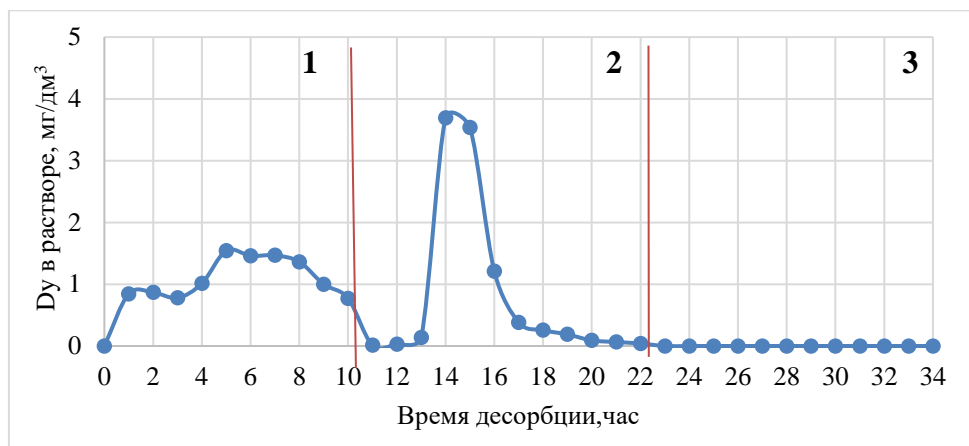


Рисунок 4 – Десорбция Dy с насыщенной смолы BMCC:  
1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>

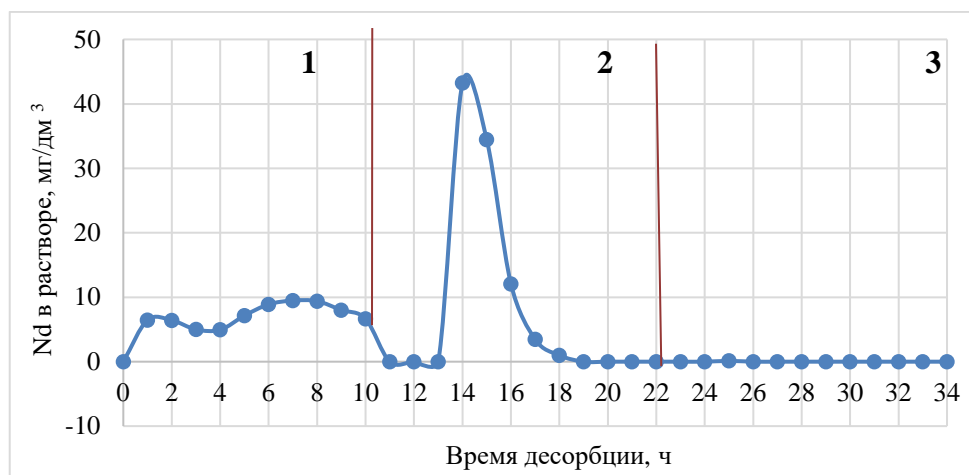


Рисунок 5 – Десорбция Nd с насыщенной смолы TP-260:  
1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>

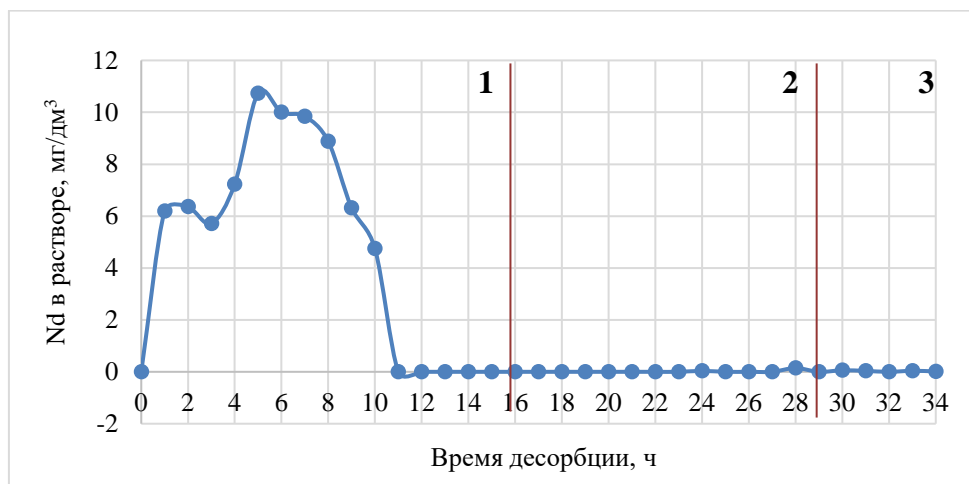


Рисунок 6 – Десорбция Nd с насыщенной смолы VMCC:  
 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>

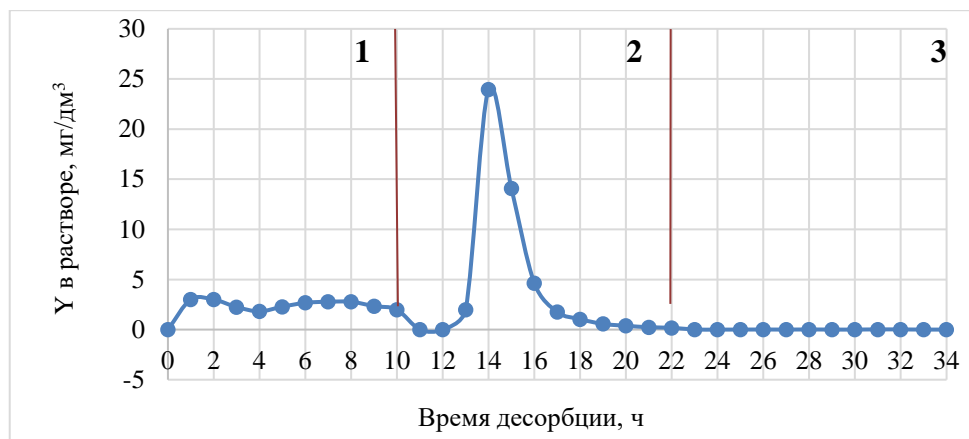


Рисунок 7 – Десорбция Y с насыщенной смолы TP-260:  
 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>

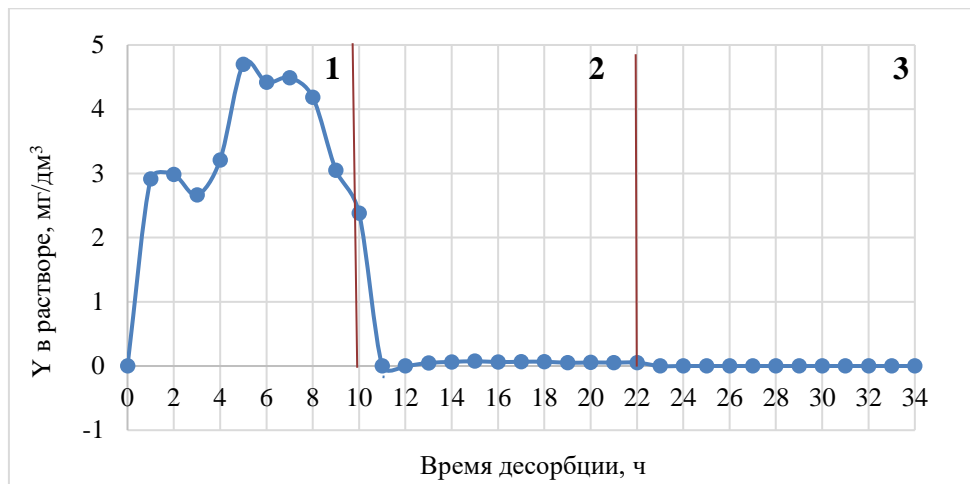


Рисунок 8 – Десорбция Y с насыщенной смолы VMCC:  
 1 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 75, 2 – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 200, 3 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 300 г/дм<sup>3</sup>

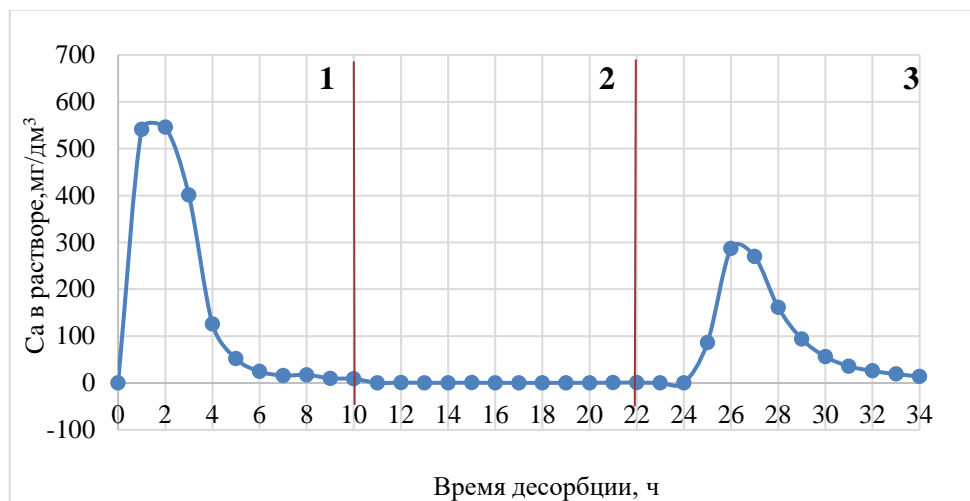


Рисунок 9 – Десорбция Ca с насыщенной смолы TP-260:  
 1 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 75, 2 – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 200, 3 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 300 г/дм<sup>3</sup>

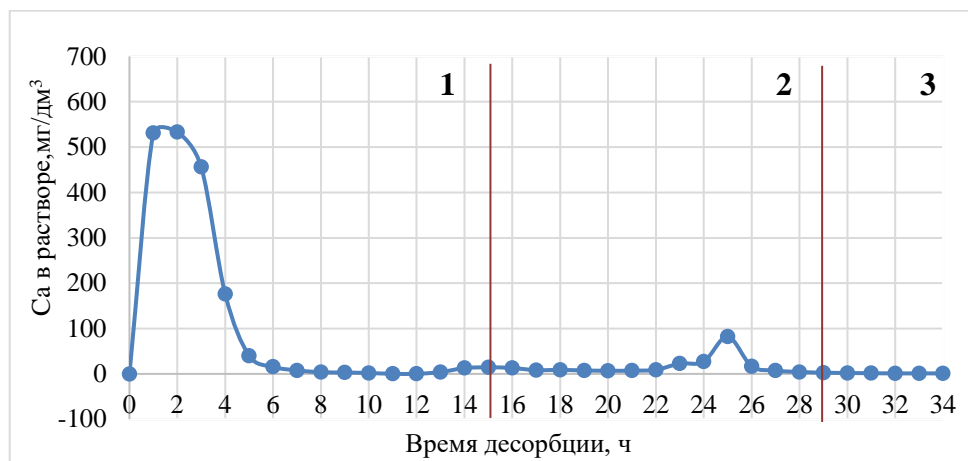


Рисунок 10 – Десорбция Ca с насыщенной смолы VMCC:  
 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>

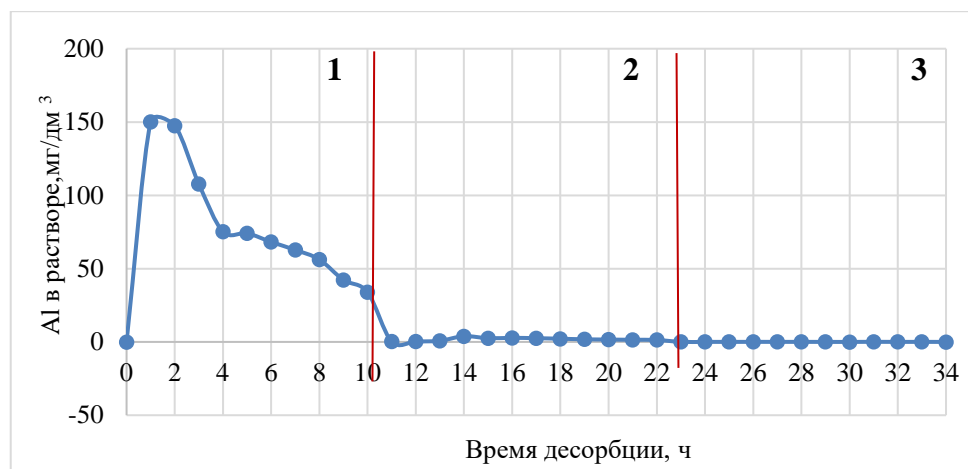


Рисунок 11 – Десорбция Al с насыщенной смолы TP-260:  
 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>



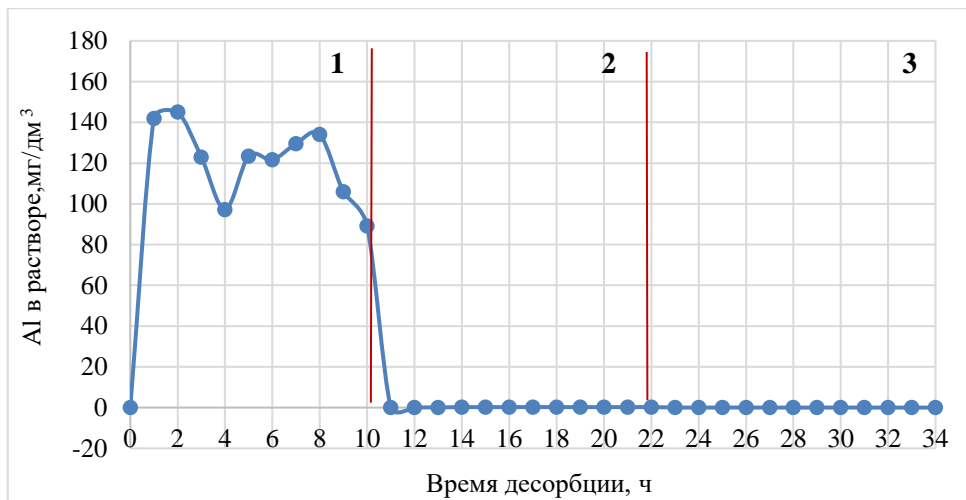


Рисунок 12 – Десорбция Al с насыщенной смолы BMCC:  
 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>

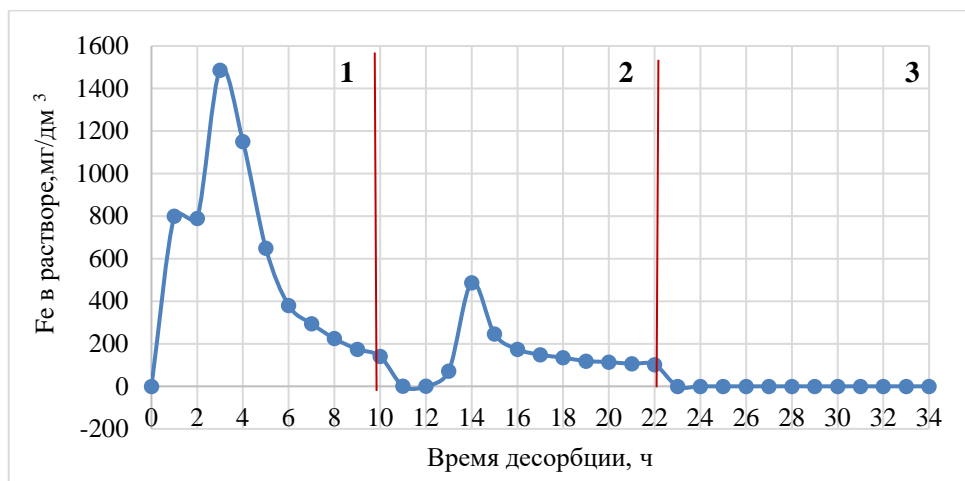


Рисунок 13 – Десорбция Fe с насыщенной смолы TP-260:  
 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>

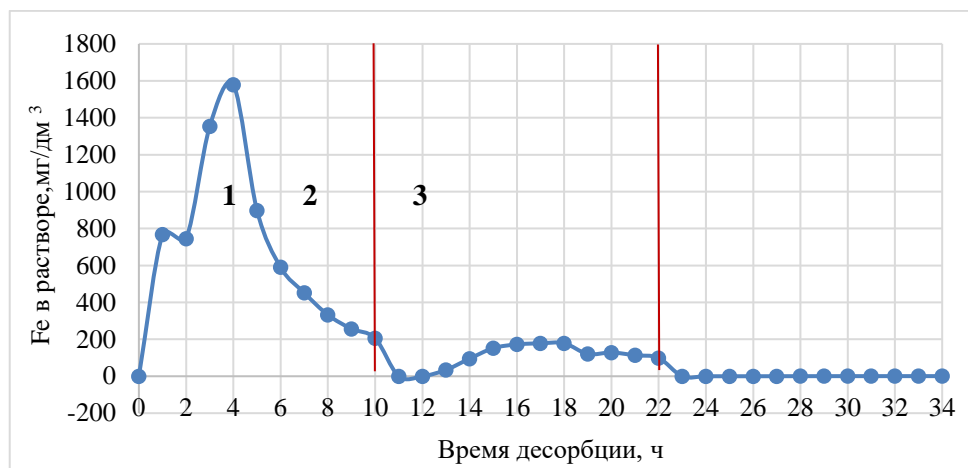


Рисунок 14 – Десорбция Fe с насыщенной смолы ВМСС:  
 1 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 75, 2 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 200, 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 300 г/дм<sup>3</sup>

При **сернокислотной** десорбции РЗМ, Fe, Al, и Th наблюдается 2 пика (1-ый участок графиков), что может косвенно свидетельствовать о двойственном механизме сорбции (рисунок 3-8, 11-14). Вероятно, первый пик соответствует десорбции элементов, сорбированных за счёт ионного обмена, второй пик соответствует десорбции элементов, сорбированных за счёт комплексобразования [13, 15].

При десорбции скандия данная зависимость не наблюдается (рисунок 1, 2). На участке 1 графика десорбции у скандия имеется один пик, соответствующий десорбции скандия, сорбированного за счёт ионного обмена. После пропускания 5 удельных объемов раствора десорбция скандия прекращается. Потери скандия при сернокислотной десорбции составляют 6,79 % (смола TP-260) и 7,53 % (смола ВМСС). Скандий, как элемент, имеющий большое сродство к фосфорсодержащим катионитам образует при сорбции прочные комплексы с функциональной группой, которые не разрушаются в ходе дальнейшей сернокислотной обработки, чем и объясняется отсутствие второго пика на первом участке кривой десорбции.

В случае десорбции кальция на первом участке (рисунок 8, 9) наблюдается один пик, так как кальций, мало склонен к комплексобразованию и сорбируется за счёт ионного обмена.

При **карбонатной** десорбции (рисунок 1, 2, 2-ой участок графиков) происходит полный переход скандия в раствор за счёт образования комплексов скандия с карбонатами щелочных металлов типа  $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]$ .

Пики на рисунках 3, 5, 7 карбонатной десорбции РЗМ с ионита TP 260 свидетельствуют о том, что они неполностью извлеклись в раствор при предварительной сернокислотной обработке. И склонность РЗМ, также как и скандия, образовывать растворимые комплексы с карбонатами щелочных металлов, позволила доизвлечь их в разной степени на стадии карбонатной десорбции (участок 2 графика кривой).

В случае карбонатной десорбции РЗМ со смолы ВМСС пиков на втором участке десорбции не наблюдается (рисунок 6,8). Данный факт можно объяснить высокой ёмкостью ионита ВМСС по железу, которое не удалось в достаточной степени извлечь в раствор при последующей сернокислотной обработке. В растворах, после карбонатной десорбции, наблюдалось покраснение раствора, что говорит об образовании осадка гидроксида двухвалентного железа, на который, вероятно, сорбировались редкоземельные элементы, что и не позволило определить концентрацию их в растворе.

Как видно из кривых на рисунках 3-8 (участок 3 графиков), **обработка раствором сульфата аммония** с концентрацией 350 г/дм<sup>3</sup>, проведенная с целью удаления РЗМ с фосфорсодержащих ионитов TP 260 и ВМСС после осуществления карбонатной десорбции, показала свою неэффективность.

В таблице 2 представлены сводные данные, полученные при проведении экспериментов по отдельной десорбции с насыщенных ионитов Lewatit TP260 и POLION ВМСС.

Таблица 2 – Сводные данные экспериментов по отдельной десорбции

Элемент / Ионит		Ёмкость, мг/дм <sup>3</sup>	Количество сорбир. на смолу, мг	Степень сернокислотной десорбции, %	Степень содовой десорбции, %	Степень десорбции сульфатом аммония, %	Общая степень десорбции, %
Sc	TP 260	25,1	0,7531	6,79	96,03	0	102,82
	ВМСС	28,57	0,8571	7,53	117,47	0	125,0
Dy	TP 260	25,5	0,765	38,72	57,61	0	96,33
	ВМСС	36	1,08	32,67	29,09	0	61,76
Ce	TP 260	529,8	15,8949	41,26	50,79	0	92,05
	ВМСС	681,2	20,4363	30,76	0	0	30,76
Nd	TP 260	206,5	6,1953	39,45	47,75	0,07	87,27
	ВМСС	284,5	8,535	28,37	0	0,13	28,5
La	TP 260	208,5	6,255	38,06	36,0	0,03	74,09
	ВМСС	162,3	4,8699	40,98	0,83	0,06	41,87
Y	TP 260	92,77	2,7831	35,93	55,46	0	91,46
	ВМСС	113,1	3,3921	32,94	0,6	0	33,54
Al	TP 260	3 551,58	106,5475	24,39	0,65	0,01	25,05
	ВМСС	5301,8	159,0539	24,87	0,05	0	24,92
Fe	TP 260	12344,2	370,3271	51,31	14,81	0	66,12
	ВМСС	26507,3	795,2175	28,3	5,17	0,02	33,49
Th	TP 260	21,3	0,6405	43,83	113,15	0,3	157,28
	ВМСС	57,8	1,7338	21,22	2,98	0	24,2

В таблице 3 представлены уровень разделения скандия от примесей на смолах TP 260 и BMCC.

Таблица 3 – Уровень разделения скандия от примесей на смолах TP 260 и BMCC

Элемент / Ионит		ПДОЕ, мг/дм <sup>3</sup>	Элемент / Ионит		ПДОЕ, мг/дм <sup>3</sup>
Sc	TP 260	25,1	Y	TP 260	92,77
	BMCC	28,56		BMCC	113,07
Dy	TP 260	25,5	Al	TP 260	3551,58
	BMCC	36,0		BMCC	5301,79
Ce	TP 260	529,83	Fe	TP 260	12344,23
	BMCC	681,21		BMCC	26507,25
Nd	TP 260	206,51	Th	TP 260	21,34
	BMCC	284,5		BMCC	57,79
La	TP 260	208,5			
	BMCC	162,33			

**Заключение.** Анализ представленных выше графических и табличных данных, характеризующих ход процессов сорбции-десорбции, показывает, что ионит BMCC по сравнению с ионитом TP-260 более подвержен отравлению примесями и обладает меньшей степенью извлечения их в раствор при осуществлении раздельной десорбции.

#### ЛИТЕРАУРА

- [1] Hedrick JB (2010) Mineral commodity summaries 2008: scandium // US Geol Surv 3:124-125.
- [2] Lipilin A.S. (2007) In: Lin Paul B (ed) Ceramic materials research trends. NewYork: Nova Publisher. P. 139-158.
- [3] Шокобаев Н.М. Разработка технологий комплексной переработки руд экзогенных месторождений урана с сопутным извлечением рения, скандия и редкоземельных металлов: Дис. ... д-ра философии (PhD): 6D070900. – Алматы, 2015. – 111 с.
- [4] Пат. 2484162 РФ. Способ извлечения редкоземельных металлов из технологических и продуктивных расворов и пульп / В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов, А.Л. Смирнов, Н.А. Попонин; опубл. 10.06.2013. – Бюл. №16.
- [5] Kanggen Zhou, Chunying Teng, Xuekai Zhang, Changhong Peng, Wei Chen. Enhanced selective leaching of scandium from red mud // Hydrometallurgy. 2018. – P. 57-63.
- [6] Буньков Г.М. Разработка технологии извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана: диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук: 05.17.02. – Екатеринбург, 2019.
- [7] Пироженко К.Ю. Сорбционное извлечение скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана: диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук: 05.16.02. – М., 2016.
- [8] Татарников А.В., Михайленко М.А., статья «Отбор сорбентов для извлечения скандия и редкоземельных элементов из растворов сложного состава» // Сборник материалов международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ – 2017». – М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ».
- [9] Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с
- [10] Лейнин Д.А. Синтез и свойства фосфорсодержащих сорбентов / Д.А. Лейнин, В.С. Ратайчак // Итоги науки. Серия Химия. Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1971. – Т. 3. – С. 66-137.

[11]. Копылова В.Д. Исследование сорбции ионов 3d металлов фосфорсодержащими ионитами / В.Д. Копылова, А.И. Вальдман, Э.Т. Бойко и др. // Журнал Физической Химии. – 1984. – Т. 58, № 1. – С. 167-171.

[12] ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 7 с.

[13] Копбаева М.П., Березовский А.В., Кумарбекова А.Т., Есимканова У.М., Торбеков А.К. Повышение кислотности слабокислотного катионита по скандию за счет увеличения кислотности исходного раствора // Сборник докладов Международной Инновационной Школы «Перспективы и технологии для диверсификации деятельности АО «НАК «Казатомпром». – 2018. – С. 187-190.

[14] Петров Н.Н., Язиков В.Г., Аубакиров Х.Б., Плеханов В.Н., Вершков А.Ф., Лухтин В.Ф. Урановые месторождения Казахстана (экзогенные). – Алматы: Гылым, 1995.

[15] Беликова Г.И. Статья «К геохимии скандия и его полных структурных аналогов» Институт геологии Уфимского научного центра РАН – раздел IV // Геологический сборник. – № 11-21. Hedrick JB (2010) Mineral commodity summaries 2008: scandium. US Geol Surv. 3:124-125.

## REFERENCES

- [1] Hedrick J.B. (2010) Mineral commodity summaries 2008: scandium. US Geol Surv 3:124-125.
- [2] Lipilin A.S. (2007) In: Lin Paul B (ed) Ceramic materials research trends. New York: Nova Publisher. P. 139-158.
- [3] Shokobaev N.M. Development of technologies for the complex processing of ores of exogenous uranium deposits with the associated extraction of rhenium, scandium and rare-earth metals: PhD ... PhD: 6D070900. Almaty, 2015. 111 p.
- [4] Pat. 2484162 RF. The method of extraction of rare earth metals from technological and productive solutions and pulps / V.N. Rychkov, E.V. Kirillov, A.L. Smirnov, N.A. Poponin; publ. 06/10/2013. Bulletin. No. 16.
- [5] Kanggen Zhou, Chunying Teng, Xuekai Zhang, Changhong Peng, Wei Chen. Enhanced selective leaching of scandium from red mud // Hydrometallurgy. 2018. P. 57-63.
- [6] Bunkov G.M. Development of a technology for extracting scandium from solutions of underground leaching of uranium: a dissertation for the degree of candidate of technical sciences: 05.17.02. Yekaterinburg, 2019.
- [7] Pirozhenko K.Yu. Sorption extraction of scandium from return solutions of borehole underground leaching of uranium: dissertation for the degree of candidate of technical sciences: 05.16.02. M., 2016.
- [8] Tatarnikov A.V., Mikhailenko M.A., article "Selection of sorbents for the extraction of scandium and rare-earth elements from solutions of complex composition" // Collection of materials of the international scientific and technical conference "Actual problems of obtaining and using REM and RM - 2017". M.: OJSC "Institute" GINCVETMET".
- [9] Komissarova L.N. Inorganic and analytical chemistry of scandium. M.: Editorial URSS, 2001. 512 p.
- [10] Leynin D.A. Synthesis and properties of phosphorus-containing sorbents / D.A. Leynin, V.S. Rataichak // Results of science, series Chemistry. Chemistry and technology of macromolecular compounds. 1971. Vol. 3. P. 66-137.
- [11] Kopylova V.D. Investigation of sorption of 3d metal ions by phosphorus-containing ion exchangers / V.D. Kopylova, A.I. Waldman, E.T. Boyko et al. // Journal of Physical Chemistry. 1984. Vol. 58, No. 1. P. 167-171.
- [12] ГОСТ 10896-12 Ionites. Test Preparation. M.: ИПК Standards Publishing House, 1999. 7 p.
- [13] Копбаева М.П., Березовский А.В., Кумарбекова А.Т., Есимканова У.М., Торбеков А.К. The increase in the acidity of weakly acid cation exchanger according to scandium due to an increase in the acidity of the initial solution // Collection of reports of the International Innovation School "Prospects and Technologies for Diversifying the Activities of NAC Kazatomprom JSC, 2018. P. 187-190.

[14] Petrov N.N., Yazikov V.G., Aubakirov X.B., Plekhanov V.N., Vershkov A.F., Lukhtin V.F. Uranium deposits of Kazakhstan (exogenous). Almaty: Gylym, 1995.

[15] Belikova G.I. Article "On the geochemistry of scandium and its complete structural analogues" Institute of Geology, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences. Section IV. Geological digest. 2014. No. 1. P. 153-157.

### Резюме

*У. М. Есимжанова, М. М. Матаев, М. Б. Алехина,  
М. П. Копбаева, А. В. Березовский*

### СКАНДИЙ МЕН ҚОСПАЛАРДЫ БӨЛУ ДЕСОРБЦИЯСЫ

Скандийді сирек кездесетін металдар мен зиянды қоспалардан бөлу мақсатында бөлшектік десорбция бойынша эксперименттер жүргізілді. Бірінші сатыда Fe, Al, Th сияқты зиянды қоспаларды бөлу үшін десорбациялайтын ерітінді ретінде концентрациясы 75 г/дм<sup>3</sup> күкірт қышқылының ерітіндісін пайдаланылды. Екінші сатыда концентрациясы 200 г/дм<sup>3</sup> натрий карбонаты ерітіндісімен скандий десорбцияланды. Үшінші сатыда сирек кездесетін металдар десорбциясы үшін концентрациясы 300 г/дм<sup>3</sup> аммоний сульфатының ерітіндісі қолданылды.

Карбонатты десорбция кезінде скандияның ерітіндіге толық өтуі орын алды. Карбонатты десорбцияны жүзеге асырғаннан кейін концентрациясы 350 г/дм<sup>3</sup> аммоний сульфаты ерітіндісін сирек кездесетін металдарды алып тастау үшін құрамында фосфоры бар TP260 және BMCC иониттері өзінің тиімсіздігін көрсетті.

**Түйін сөздер:** скандий, сирек кездесетін металдар, бөлшектік десорбция, динамикалық режим, құрамында фосфоры бар иониттер, ион алмасу.

### Summary

*U. M. Yessimkanova, M. M. Mataev, M. B. Alekhina,  
M. P. Kopbaeva, A. V. Berezovskiy*

### SEPARATE DESORPTION OF SCANDIUM AND IMPURITIES

With the purpose of the separation of scandium from impurities and REM experiments were carried out by fractional desorption. At the first stage, a solution of sulfuric acid with a concentration of 75 g/dm<sup>3</sup> was used as a desorbing solution to separate harmful impurities such as Fe, Al, and Th. At the second stage, scandium was desorbed with a solution of sodium carbonate with a concentration of 200 g/dm<sup>3</sup>. At the third stage, ammonium sulfate solution with a concentration of 300 g/dm<sup>3</sup> was used for desorption of REM.

When carbonate desorption is a complete transition of scandium into solution. The processing solution of ammonium sulfate with a concentration of 350 g/dm<sup>3</sup>, conducted with the purpose of removal of REE from phosphorus-containing TP260 and BMCC ion exchangers after the implementation of carbonate desorption, proved ineffective.

**Key words:** scandium, REM, fractional desorption, dynamic regime, phosphorus-containing ion exchangers, ion exchange.

ZH. K. KAIRBEKOV, S. M. SUIMBAYEVA, I. M. JELDYBAYEVA

SSE Scientific Research Institute of New Chemical Technologies and Materials  
RSE Kazakh National University named after Al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan

## DETERMINATION THE THERMAL EFFECTS OF HYDROTREATMENT OF COAL DISTILLATES

**Abstract.** Based on the data of the elemental constituents of the coal distillates and reaction products of the hydrotreating pre-defenolized feedstock in the presence of 5% Mo/Ni-Re catalyst, as well as the material balance of the production of diesel fuel components from fractions with a boiling point of 180-360 °C the thermal effects were calculated. It was demonstrated that in the process of hydrotreating of coal distillates with boiling point at the range of 180-360 °C the values of thermal effects are 200-220 kJ/kg depending on the composition of the feedstock. The observed values of thermal effects of reactions of the hydrotreating of coal distillates with different fractional composition can be used for the designing of the appropriate processing units and for the construction of reactors. It also can be used for the evaluation of the chemistry reactions occurring during the hydrotreating of coal fractions depending on the nature of the catalytic reactivity of catalysts, as well as for the development of recommendations for using an effective catalyst.

**Key words:** coal distillates, diesel fuel, catalyst, thermal effect.

**Introduction.** One of the ways to increase the production of diesel fuels is to obtain them from the products of coal hydrogenation processing. Coal distillates contain considerable amount of heteroatomic compounds, unsaturated and aromatic hydrocarbons adversely affects the quality of motor fuels. For receiving stable components of diesel fuels with cetane rating not less than 45 it is necessary to provide sufficiently high degree of hydrogenation of phenols, nitrogenous bases, sulphur and unsaturated compounds, aromatic hydrocarbons contained in coal feedstock. [1-3].

In the course of technological design of the processes of coal distillate hydroforming the value of thermal effects of the reactions is of great importance. As a rule, during reactions with hydrogen absorption, a substantial amount of heat is produced (~125.4 kJ/mol of hydrogen that has entered into the reaction).

## EXPERIMENTAL

Freshly distilled distillates with boiling point of 180-360 °C were used as a feedstock which was obtained by hydrogenation of brown coal from the Mamysky deposit. Sulphur contained in the feedstock forms a part of nitrogen bases (quinoline, isoquinoline and their derivatives), oxygen forms a part of phenols (phenol, cresols, xylezols) [5].

Hydrotreating of feedstock and analysis of hydrogenisates was carried out in accordance with the methods [1,4,6]. 5 % Mo/Ni-Re was used as catalysts.

## RESULTS AND DISCUSSION

In optimum conditions for the calculation of thermal effects, hydrogenation of coal distillates with boiling point up to 360 °C was conducted for the purpose of deriving a diesel fuel component from it.

It was found that if phenols and nitrogenous bases were previously removed from the feed, the volumetric flow rate of the process could be increased from 1.0 to 3.0 h<sup>-1</sup> (table 1), while the degree of hydrogenation of unsaturated hydrocarbons was reduced: from 77.63 to 67,1 % and the degree of desulfurization – from 92.31 to 81.25 %.

Table 1 – Hydrotreating of dephenolized distillate with boiling point of 180-360 °C (400 °C, 6 MPa, 800 L of H<sub>2</sub>/L of feedstock, 5 % of Mo/Ni-Re-catalyst)

Indicators	Initial feedstock	Characteristics of hydrogenate received at volumetric velocity, h <sup>-1</sup>		
		2.0	2.5	3.0
Density, g/cm <sup>3</sup>	0.8237	0.8542	0.8573	0.8580
Refractive index	1.4473	1.4783	1.4800	1.4809
Hydrocarbon components, wt. %:				
- unsaturated	7.6	1.6	2.3	2.5
- aromatic	36.6	29.5	29.3	29.3
- paraffins + naphthenes	80.8	89.7	88.7	88.5
Elemental composition, wt. %:				
C	87.12	87.24	87.58	87.52
H	12.22	12.68	12.32	12.36
S	0.64	0.08	0.10	0.12
N	0.02	missing	missing	missing

The hydrotreated product extracted under optimum conditions was distilled with fractions separated from the boiling point of 180 °C and from the boiling point of 180 °C-360 °C (a component of commercial diesel fuel).

Characteristics of the commercial diesel fuel component are shown in table 2 (Sample 1). Sample 1 contains 0.05 % of sulphur, less than 0.01 % of nitrogen. It should be noted that Sample 1 meets almost all the requirements of GOST 305-82 all-Union State Standard for "summer" diesel fuel with a cetane number of 45.

With the purpose of producing diesel fuel with higher Cetane number and lower setting point the total hydrotreated product was subjected to additional hydrogenation in order to reduce the content of aromatic hydrocarbons at the temperature of 250 0°C, pressure of 6 MPa, and the volume rate of 1.0 h<sup>-1</sup> at the feed rate of 800 liters of H<sub>2</sub>/l of feed over PdS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The characteristics of the produced hydrogenate can be found in the table 3 and the characteristics of the diesel fuel component (Sample 2) in the table 2. Sample 2 meets almost all the requirements of the standard for "winter" diesel fuel with 49 Cetane.



Table 2 – The main physicochemical properties of diesel fuel components derived from coal hydrogenation products of the Mamysky deposit

Indicators	Diesel fuel component	
	Sample 1 after hydrotreatment of the fraction with boiling point of 178-360 °C	Sample 2 after hydrogenation the aromatic hydrocarbons
Density at 20 °C, g/cm <sup>3</sup>	0.8143	0.8423
Refractive index	1.4383	1.4655
Fraction, °C		
Initial BP	178	177
50 % is distilled at temperature	275	260
96 % is distilled at temperature	350	338
End BP	359	351
Hydrocarbon components, wt. %:		
aromatic	33.1	21.0
paraffins+naphthenes	66.9	79.0
Iodine number, g iodine per 100 g of fuel	3.7	missing
Content, % weight.		
Sulphur	0.05	0.04
Nitrogen	<0.01	missing
Viscosity at 20 °C, cSt	5.1	5.0
Setting point, °C	-29	-35
Cloud point, °C	-7	-20
Resin , mg per 100 ml of fuel	14.0	5.0
Cetane number	45	49

Table 3 demonstrates the material balance of diesel fuel component production from coal distillate with boiling point 180-360 °C.

To determine the value of the thermal effects of typical hydrogenation reactions calculations for hydrotreating the fractions with boiling point of 180-360 °C have been made over tested catalysts on the basis of the data of elemental composition of feedstock and reaction products (table 2) and hydrotreating of preliminary dephenolized feedstock (Table 1), as well as material balance (table 3), according to the formula

$$-\Delta H = Q_s^r - Q_B^r \text{ (kJ/kg)} \quad (1)$$

where  $\Delta H$  is the heat of product formation;  $Q_s^r$  is the heat of combustion of elements;  $Q_B^r$  is the highest calorific heat value. Thermal effect is defined as difference between the heats of formation of the final and the initial products.

Table 3 – Material balance of producing diesel fuel component from coal distillate with boiling point of 180-360 °C

Inflow	Weight, %	Outflow	Weight, %
Hydrotreating			
1. Coal distillate with boiling point at the range of 180-360 °C	100.0	Hydrogenate including: fraction with boiling point of 180 °C	97.3
2. Hydrogen for the reactions	1.9	fraction with boiling point at the range of 180-360 °C	7.8
		2. Gas, including: C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	89.5
		H <sub>2</sub> S	2.0
		NH <sub>3</sub>	1.0
		3. Water	0.7
		4. Losses	0.3
Total	101.9		2.2
			0.5
			101.9
Hydration			
1. Hydrogenate	97.3	1. Hydrogenate	97.5
2. Hydrogen for the reactions	0.4	2. Losses	0.2
Total	97.7	Total	97.7
Distillation			
1. Hydrogenate	97.5	1. Fraction with boiling point 180 °C	13.9
		2. Fraction with boiling point at the range of 180-360 °C	83.4
		3. Losses	0.2
Total	97.5	Total	97.5

Thermal effect of the reactions of hydrotreating of primary coal distillates with boiling point of 180-360 °C is 200-220 kJ/kg and it significantly decreases up to 41.8 kJ/kg during hydrotreating of preliminary dephenolized feedstock of the similar fractional composition, as due to removal of phenols from feedstock the hydrogen consumption for the process of water formation is significantly reduced.

For the 5 % Mo/Ni-Re catalyst the value of thermal effect of reactions is 200-220 kJ/kg, though an insignificant gas formation (3,7 %) is observed in its presence and selective hydrogenation of fractions with t.kip. 180-360 °C (yield of 45,5 % of the initial feedstock). The high heat of reactions in this case is determined by the fact that the 5 % Mo/Ni-Re catalyst in addition to the activation of hydrocracking reactions activates the reactions of hydrogenation of aromatic hydrocarbons (their content in hydrogenase decreases to 19.6 % in comparison with 65.4 % in the feedstock), which is accompanied by a high hydrogen consumption.

**Conclusion.** Consequently, as a matter of fact it can be concluded that in the course of hydrotreating of coal distillates with boiling point at the range of 180-360 °C the values of thermal effects are 200-220 kJ/kg, which depend on the feed composition. The data of thermal effects of hydrotreating of coal distillates of different fractional composition can be used for design of appropriate processing units, and construction of reactors. It also can be used for evaluation the chemical properties of reactions occurring during hydrotreating of coal fractions depending on the nature of catalytic activity, as well as, for the development recommendations of using an effective catalyst.

#### REFERENCES

- [1] Kairbekov Zh.K., Toktamysov M.T., Zhalgasuly N., Yeshov Zh.T. Comprehensive mineral processing of brown coal of the Central Kazakhstan. Almaty: Kazakh University, 2014. 278 p.
- [2] Kairbekov Zh.K., Ermoldina E.T., Kairbekov A.Zh., Dzheldybaeva I.M. Comprehensive mineral processing of brown coal of the Central Kazakhstan. Almaty: Kazakh University, 2018. 454 p.
- [3] Krichko A.A., Yulin M.K., Puchkov V., Arifulin A.S., Titova T.A., Artemova N.I. // Chemistry of solid fuel. 1982. No. 1. P. 80-84.
- [4] Krichko A.A., Yulin M.K., Maloletnev A.S., Arifulin A.S., Zaydman N.M., Milova L.P. // Chemistry of solid fuel. 1984. No. 12. P. 78-84.
- [5] Gluzman L.D., Edelman I.I. Laboratory control of coke and by-product process. 4-th revised Edition. Kharkov: Metallurgizdat, 1957. 635 p.
- [6] Lozovoi A.V., Pchelina D.P., Senyavin S.A., Sinko V.I. // Petrochemistry. 1971. Vol. 11, No. 2. P. 172-178.

#### Резюме

*Ж. Қ. Қайырбеков, С. М. Суймбаева, И. М. Джелдыбаева*

#### КӨМІР ДИСТИЛЛЯТТАРЫН ГИДРОБАЙЫТУ ҮРДІСІНДЕ ЖЫЛУ ЭФФЕКТИСІН АНЫҚТАУ

Шикізат және реакция өнімдерінің элементтік құрамы мен материалдық баланс мәліметтері негізінде қайнау температуралары 180-360 °C аралығында алынған көмір дистиллятының фракциялары және 5 % Mo/Ni-Re катализатор қатысында алдын ала фенолсыздандырылған шикізатты гидротазартудан алынған өнім үшін гидрлеу реакцияларының жылу эффектісі анықталынды. Алынған деректер негізінде қайнау температурасы 180-360°C болатын көмір дистилляттарын гидротазалау кезінде жылу эффектісінің шамасы шикізат құрамына қарай 200-220 кДж/кг болатындығы анықталынды. Анықталынған жылу эффектісінің мәндері тиісті технологиялық үрдістерді жобалауда және қажетті құрылғыларды таңдауда, катализаторлардың активтілік сипатына қарай көмір фракцияларын гидробайыту барысындағы реакциялардың байыбын бағалау үшін пайдалануға болады.

**Түйін сөздер:** көмір дистилляттары, дизель отыны, катализатор, жылу эффектісі.

Резюме

*Ж. К. Каирбеков, С. М. Суймбаева, И. М. Джелдыбаева*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ  
ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ УГОЛЬНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Для определения величины тепловых эффектов типичных реакций гидрирования выполнены расчеты для гидроочистки фракций с т.кип. 180-360 °С в присутствии 5 % Mo/Ni-Re - катализатора на основании данных элементного состава сырья и продуктов реакций и по гидроочистке предварительно обесфеноленного сырья, а также материального баланса получения компонента дизельного топлива. Показано, что при гидроочистке угольных дистиллятов с т. кип. 180-360 °С величины тепловых эффектов соответствуют значениям 200-220 кДж/кг в зависимости от состава сырья. Полученные значения тепловых эффектов реакций процесса гидроочистки угольных дистиллятов различного фракционного состава могут быть использованы для проектирования соответствующих технологических аппаратов и конструирования реакционных устройств, оценки химизма реакций, протекающих при гидрооблагораживании угольных фракций в зависимости от характера каталитической активности катализаторов, а также для разработки рекомендаций по применению эффективного катализатора.

**Ключевые слова:** угольные дистилляты, дизельное топливо, катализатор, тепловой эффект.

УДК 546.63

*М. М. МАТАЕВ*<sup>1</sup>, *У. М. ЕСИМКАНОВА*<sup>1</sup>, *М. Б. АЛЕХИНА*<sup>2</sup>,  
*М. П. КОПБАЕВА*<sup>3</sup>, *А. В. БЕРЕЗОВСКИЙ*<sup>3</sup>, *А. Т. КУМАРБЕКОВА*<sup>3</sup>

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,  
ТОО «Институт высоких технологий», Алматы, Республика Казахстан

## **ВЫБОР СОРБЕНТА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА**

**Аннотация.** Для первичного концентрирования скандия из растворов многокомпонентного раствора как маточник сорбции урана используются фосфорсодержащие смолы. С этой целью были применены фосфорсодержащие иониты, как LewatitTP272, PuroliteAA-03, POLIONBMCC, LewatitTP 260 и AXIONIT ЭКО-10А. По результатам статического режима высокая степень извлечения скандия из маточника сорбции урана достигнута при сорбции и десорбции в статическом режиме ионитами Lewatit 272 (80,1 %) и Purolite AA-03 (75,6 %).

**Ключевые слова:** скандий, РЗМ, сорбция, статический режим, фосфорсодержащие иониты, ионный обмен.

**Введение.** В растворах, полученных при переработке урановых руд методом подземного выщелачивания, содержится ряд ценных компонентов. Это позволяет рассматривать такие растворы, с учетом их большого объема, как нетрадиционный промышленный источник добычи редких и редкоземельных металлов.

В результате расширения областей применения редких металлов необходимо увеличение объемов их производства и обеспечение соответствия товарной продукции спросу мирового рынка.

Наибольший практический интерес (как с точки зрения стоимости, так и существующей потребности [1, 2, 3]) представляет попутное извлечение из ураносодержащих растворов таких редких металлов, как рений и скандий.

Доминирующее значение в технологии рения и скандия в настоящее время приобрели сорбционно-экстракционные методы [4], которые используются практически во всех действующих схемах получения этих металлов из рудного и вторичного сырья и обеспечивают высокие показатели по извлечению и качеству товарной продукции.

При гидрометаллургической переработке металлсодержащего сырья выбор реагентов, условий проведения процессов, их технологический режим и аппаратурное оформление определяются в первую очередь состоянием извлекаемых металлов в продуктивном растворе. Значительную роль при организации попутного извлечения редких металлов играет также их содержание в растворе, распределение по технологическим переделам переработки урана, объем перерабатываемых промпродуктов. В связи с этим, данная научно-исследовательская работа направлена на поиск

сорбентов. Выбор ионообменных смол должен основываться на анализе наиболее подходящих функциональных групп ионитов, имеющих более высокую емкость и коэффициент распределения по Sc(III), а также более высокие коэффициенты разделения для Al(III) и Y(III).

Фосфорсодержащие иониты являются наиболее эффективными сорбентами [5, 6, 7] для концентрирования скандия из растворов сложного многокомпонентного состава. Условно их можно разделить на три группы. Одна из них объединяет сорбенты, в которых содержатся однотипные ионогенные PO(OH)<sub>2</sub>-группы, ко второй можно отнести сорбенты с P(OH)<sub>2</sub>-группами и к третьей, условно, с разнотипными функциональными группировками: -P(OH)<sub>2</sub> и -COOH, O=P(OH)-NH-.

Первая группа сорбентов наиболее представительна и характеризуется повышенной прочностью по отношению к кислым растворам, достаточно высокой объемной емкостью по скандию. Сорбционная способность фосфорнокислых катионообменников по отношению Sc весьма высока в широком интервале концентраций кислот. Скандий образует весьма прочное соединение с фосфорнокислыми группами, которое не разрушается растворами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>. В слабокислых растворах сорбционная способность скандия на фосфорсодержащих катионитах существенно понижается и при pH >3 в сорбционном процессе участвуют Sc(OH)<sup>2+</sup>- и Sc(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>-ионы. В таких растворах (pH>1) весьма значительно влияние солевого фона (KCl, NaCl) из-за конкурирующего действия ионов K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>.

В таблице 1 приведен список ионитов различных фирм-производителей с указанием их стоимости, которые были выбраны для проведения тестовых экспериментов по сорбции.

Таблица 1 – Данные о тестируемых для извлечения скандия смолах.

№	Наименование	Функциональная группа
I	<i>Эталон сравнения</i>	
1	LewatitTP 260 (Германия)	Аминометилфосфоновая кислота
II	<i>Тестируемые смолы</i>	
2	POLION BMCC(Китай)	Аминометилфосфорная
3	AXIONIT ЭКО-10А (Россия)	Аминометилфосфиновая
4	LewatitTP 272(Германия)	Триметилпентилфосфиновая кислота
5	Purolite AA-03 (Англия) (Puromet MTS 9580)	Производные фосфоновой кислоты

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по сорбции скандия в статическом режиме проводились на опытно-промышленном технологическом полигоне с использованием в качестве исходного раствора маточника сорбции урана. Химический состав МСУ цеха приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав МСУ

Элементы	Sc	U	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ce	La	Y	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al	Th
Содержание, мг/дм <sup>3</sup>	0,065	1,9	2	Не обн.	3,82	1,3	1,66	440	140	560	0,084

Подготовку ионитов к испытаниям проводили в соответствии с ГОСТ 10896-78.

Для тестовых экспериментов по сорбции в статических условиях использовалось объемное соотношение фаз 1000:1 и 50:1 соответственно. Длительность процессов соответственно составляла 24 ч.

5 мл ионита помещались в емкость с раствором МСУ ( $V = 5$  л). Включалось механическое перемешивание. Время начала эксперимента фиксировалось. Отбор проб раствора для анализа в количестве 10 мл осуществлялся с определенной периодичностью: через 1, 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24 ч.

По окончании сорбции, ионит отделялся от раствора, маточные растворы (маточник сорбции и десорбаты) фракционно отбирались, анализировались на содержание скандия, РЗМ и примесей с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой серии ICAP-Q модель ICAP-Qc Thermo Fisher Scientific, Германия. Предел обнаружения прибора по Sc и РЗМ составляет 5 мкг/дм<sup>3</sup>.

Сорбционная емкость ( $Q$ ) и степень десорбции ( $E$ ) были рассчитаны по следующим формулам:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m},$$

где  $Q$  – сорбционная емкость, мг/г;  $E$  – степень десорбции, %;  $C_0$  и  $C_e$  – исходная и равновесная концентрации элемента, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса влажной смолы, г;  $V$  – общий объем раствора, дм<sup>3</sup>.

На рисунке 1 показана лабораторная установка, на которой была проведена сорбция и десорбция скандия в статическом режиме.

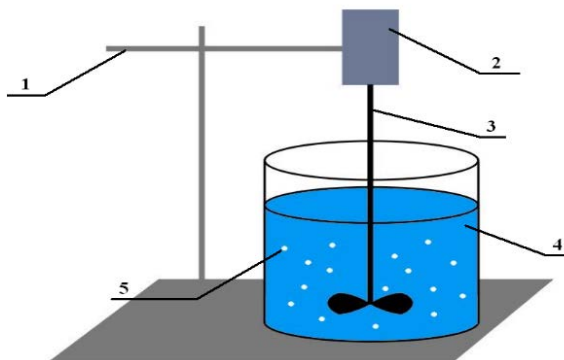


Рисунок 1 –  
Установка по сорбции-десорбции  
скандия в статическом режиме:  
1 – штатив; 2 – двигатель;  
3 – мешалка; 4 – МСУ; 5 – ионит

Данные анализа проб растворов, полученные при проведении экспериментов по сорбции скандия статическом режиме, обработаны, результаты исследований представлены в виде графиков сорбции и таблиц.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

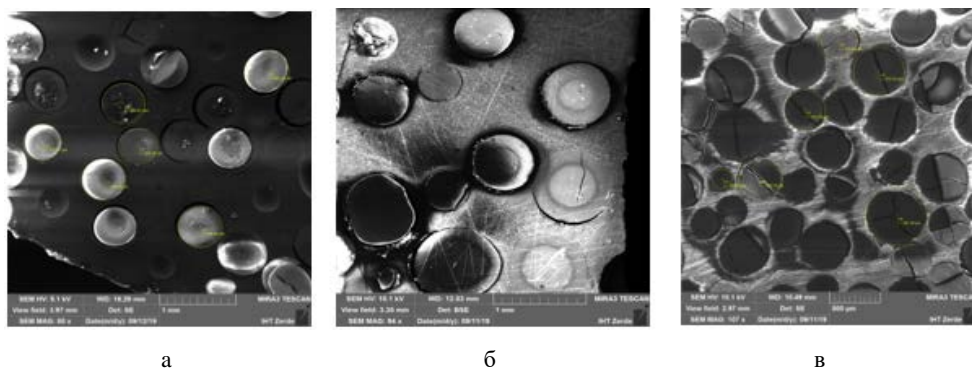
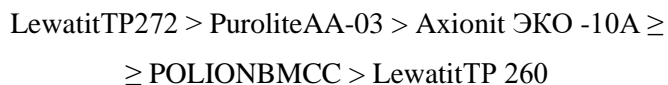


Рисунок 2 – СЭМ образца ионита:  
а) AA-03; б) Lewatit TP 272; в) POLIONBMCC

На рисунке 3 представлен график с кинетическими кривыми сорбции скандия из МСУ в статическом режиме при использовании тестируемых ионитов TP260, BMCC, TP272, AA-03 и Axionit ЭКО -10А. По графику на рисунке 3 видно, что ионит марки Lewatit TP 272 наиболее эффективно сорбирует скандий из МСУ.

Последовательность, демонстрирующая снижение сорбционных свойств по скандию, выглядит следующим образом:



Надо отметить, что пробы растворов дополнительно были проанализированы на содержание Се, La, Y, как возможные конкуренты скандия при сорбции из МСУ, вследствие близости их химических свойств.

На рисунках 4–7 представлены графики кривых сорбции Се, La, Y из МСУ в статическом режиме.

Ход кривой на графиках рисунков 4–6 показывает, что, как и предполагалось, Се, Y, La совместно со скандием сорбируются из МСУ.

В таблице 3 приведены сравнительные данные экспериментальной сорбции скандия в статическом режиме с использованием ионитов тестируемых марок.



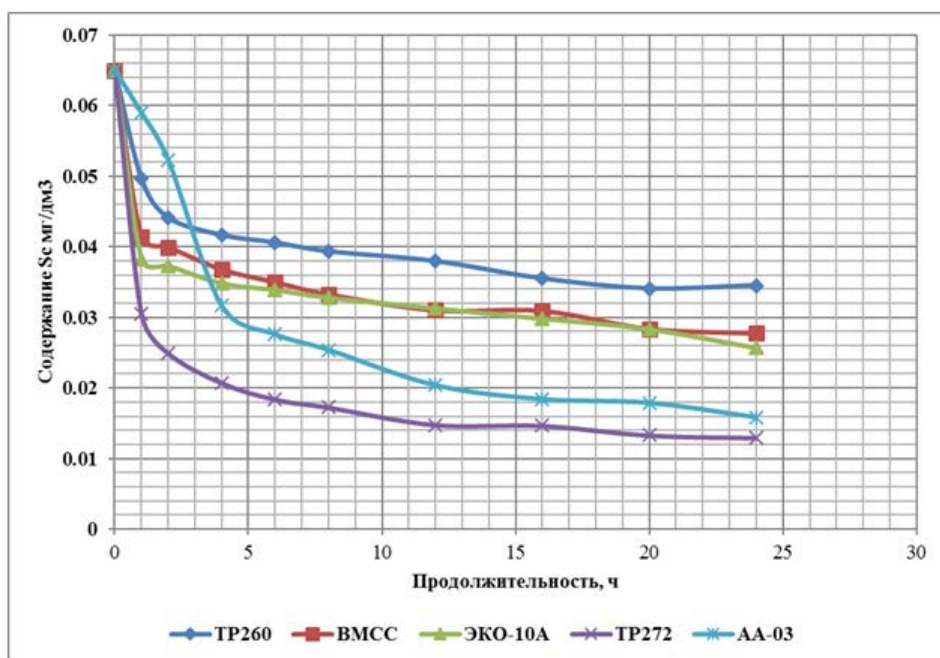


Рисунок 3 – Кинетические кривые сорбции Se

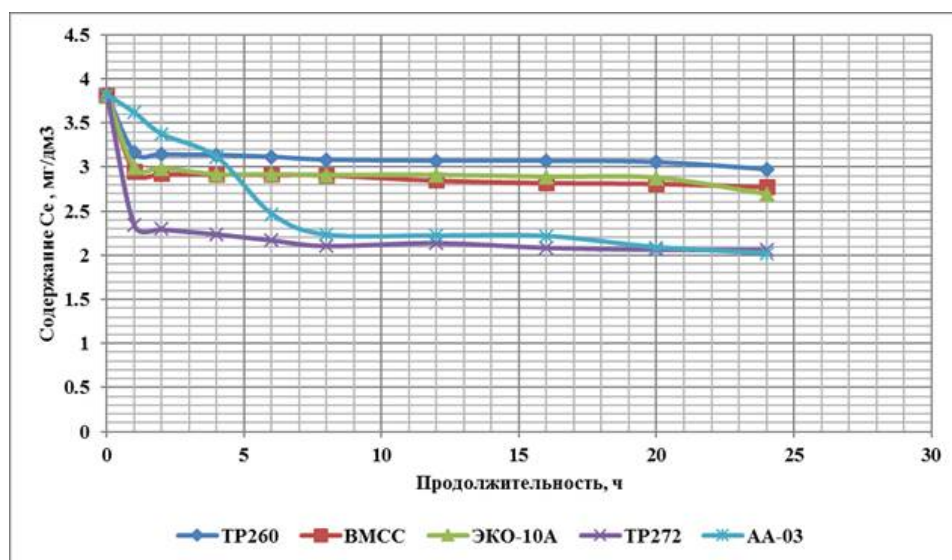


Рисунок 4 – Кинетические кривые сорбции Se

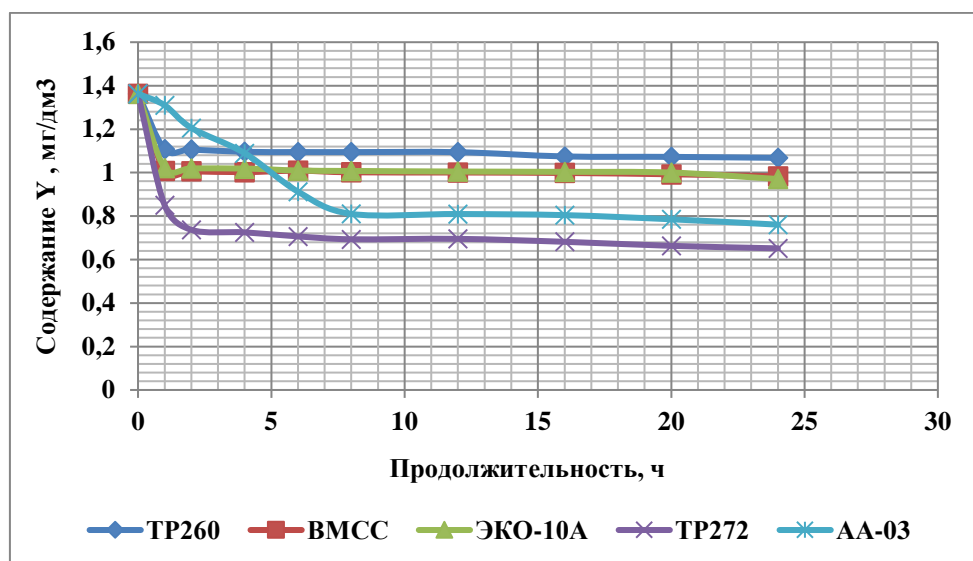


Рисунок 5– Кинетические кривые сорбции Y

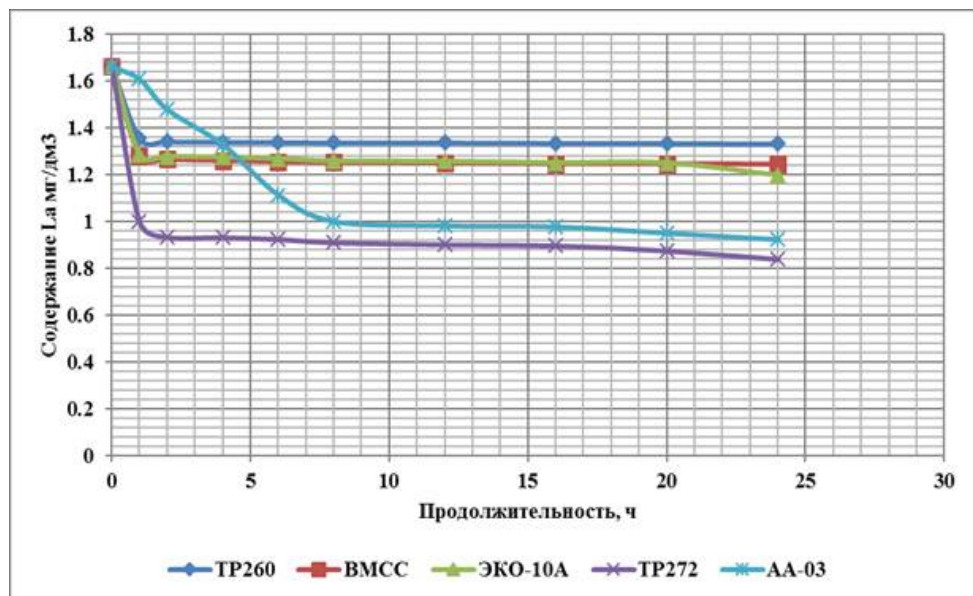


Рисунок 6 – Кинетические кривые сорбции La

Таблица 3– Сравнительные данные сорбции Sc, Ce, Y, La из МСУ в статическом режиме

№ п/п	Наименование	Емкость смолы, мг/мл				Степень извлечения, %			
		Sc	Ce	Y	La	Sc	Ce	Y	La
	Смолы								
1	ТР 260	0,03	0,840	0,300	0,330	46,91	22,09	21,65	19,81
2	ВМСС	0,037	1,040	0,380	0,420	56,37	27,30	27,87	25,12
3	ЭКО-10А	0,039	1,130	0,390	0,460	60,5	29,49	28,79	27,99
4	ТР272	0,052	1,760	0,710	0,820	80,1	46,01	52,20	49,50
5	АА-03	0,049	1,800	0,600	0,740	75,6	47,08	44,19	44,45

Анализ данных таблицы 3 показывает, что: приоритетно тестируемые иониты сорбировали скандий. Высокая степень извлечения скандия из МСУ достигнута при сорбции в статическом режиме ионитами Lewatit 272 (80,1 %) и Purolite АА-03 (75,6 %). Близкие по значению степени извлечения получены при использовании ионитов марок POLION ВМСС (56,37 %) и Ахionit ЭКО-10А (60,5 %). Наименьший показатель степени извлечения получен при сорбции скандия ионитом Lewatit ТР 260 (46,91 %), являющегося эталоном сравнения. Показатель степени извлечения церия, иттрия, лантана из МСУ на тестируемые иониты, примерно в 2 раза ниже по значению, чем у скандия.

Далее, насыщенные иониты были подвергнуты десорбции скандия раствором карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) с концентрацией – 200 г/дм<sup>3</sup>.

Результаты экспериментальной десорбции скандия в статическом режиме приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Степень десорбции Sc, Ce, Y, La раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 200 г/дм<sup>3</sup>

№ п/п	Наименование смолы	Степень десорбции, %			
		Sc	Ce	Y	La
1	ТР 260	18,69	7,16	2,8	3,7
2	ВМСС	25,00	13,17	2,67	5,38
3	ЭКО-10А	43,9	8,53	2,99	3,39
4	ТР272	38,1	4,33	2,13	1,53
5	АА-03	36,45	4,23	2,74	5,17

Из данных таблицы 4 видно, что Sc по сравнению с Ce, Y, La с насыщенных ионитов карбонатным раствором десорбируются в большей степени. Как правило, полученные значения степени извлечения металла в раствор, достигнутые при десорбции в статическом режиме, используют только для выбора наиболее эффективной марки ионита. Более достоверные показатели получают при проведении десорбции в динамическом режиме.

**Заключение.** При выборе ионитов для дальнейшей работы по проверке сорбционных характеристик в динамике будем руководствоваться следующими правилами:

- 1) высокие сорбционные показатели по скандию;
- 2) низкие сорбционные показатели по основным нежелательным примесям, в особенности генетически привязанным РЗМ, также Се, Y, La.

Как показывают результаты наиболее подходящие смолы по степени сорбции являются смола AA03 (75,6 %) и Lewatit TP272 (80,1 %). При этом степень десорбции смол: Lewatit TP272 – 38,1%, AA03 – 36,45%.

По смоле AA03 мы не можем видеть лучшие характеристики по скандию, но по основным примесям эта смола удовлетворяет нашим правилам.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Skotnicová K., Burkhanov G.S., Čegan T., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Životský O., Prokofev P.A., Kursa M., Juřica J., Koshkid'ko Yu. H Optimizing the microstructure of sintered Nd-Fe-B magnets via the application of scandium hydride // *DrulisIOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1134 (2018) 012055.

[2] Lipilin A.S. (2007). Lin Paul B (ed) *Ceramic materials research trends*. NewYork: Nova Publisher. P. 139-158.

[3] Hedrick J.B. (2010) *Mineral commodity summaries 2008: scandium*. US Geol Surv 3:124-125.

[4] Molchanova T.V., Akimova I.D., Tatarnikov A.V. Ion-Exchange Methods of Scandium Recovery from the Ores of the Tomtor Deposit // *Russian Metallurgy (Metally)*. Vol. 2019. P. 674-679 (2019). Citethisarticle33 Accesses.

[5] Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок. Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва.

[6] Лейнин Д.А. Синтез и свойства фосфорсодержащих сорбентов / Д.А Лейнин, В.С. Рагайчак // *Итоги науки, серия Химия. Химия и технология высокомолекулярных соединений*. – 1971. – Т. 3. – С. 66-137.

[7] Rychkov V.N., Smirnov A.L., Nalivayko K.A. <sup>а)</sup>, Titova S.M., and Kirillov E.V. Kinetics of scandium sorption by phosphorus-containing ion exchanger purolite D5041 from hydrolysis sulfuric acid from titanium dioxide production // *AIP Conference Proceedings* 2174, 020054 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5134205>

[8] ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 7 с.

[9] Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.

#### REFERENCES

[1] Skotnicová K., Burkhanov G.S., Čegan T., Kolchugina N.B., Lukin A.A., Životský O., Prokofev P.A., Kursa M., Juřica J., Koshkid'ko Yu. H Optimizing the microstructure of sintered Nd-Fe-B magnets via the application of scandium hydride // *DrulisIOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1134 (2018) 012055.

[2] Lipilin A.S. (2007). Lin Paul B (ed) *Ceramic materials research trends*. NewYork: NovaPublisher. P. 139-158.

[3] Hedrick J.B. (2010) *Mineral commodity summaries 2008: scandium*. US Geol Surv 3:124-125.

[4] Molchanova T.V., Akimova I.D., Tatarnikov A.V. Ion-Exchange Methods of Scandium Recovery from the Ores of the Tomtor Deposit // *Russian Metallurgy (Metally)*. Vol. 2019. P. 674-679 (2019) Citethisarticle33 Accesses.

[5] Sokolova Yu.V., Pirozhenko K.Yu. Sorption of scandium from sulfate solutions using industrial grade phosphorus-containing ion exchangers. National Research Technological University "MISiS", Moscow.

[6] Leynin D.A. Synthesis and properties of phosphorus-containing sorbents / D.A. Leynin, V.S. Rataichak // Results of science, series Chemistry. Chemistry and technology of macromolecular compounds. 1971. Vol. 3. P. 66-137.

[7] Rychkov V.N., Smirno v A.L., Nalivayko K.A.<sup>a)</sup>, Titov a S.M. and Kirillov E.V. Kinetics of scandium sorption by phosphorus-containing ion exchanger purolite D5041 from hydrolysis sulfuric acid from titanium dioxide production // AIP Conference Proceedings. 2174, 020054 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5134205>

[8] GOST 10896-12. Ionites. Test Preparation. M.: IPK Standards Publishing House, 1999. 7 p.

[9] Komissarova L.N. Inorganic and analytical chemistry of scandium. M.: Editorial URSS, 2001. 512 p.

### Резюме

*М. М. Матаев, У. М. Есимканова, М. Б. Алехина,  
М. П. Копбаева, А. В. Березовский, А. Т. Кумарбекова*

#### СКАНДИЙДІ МУЛЬТИКОМПОНЕНТТІК ҚҰРАМДЫ ЕРІТІНДІДЕН БӨЛІП АЛУҒА СОРБЕНТ ТАҢДАУ

Мультикомпонентті ерітінділерден скандийді уранды сорбциялау ерітіндісінен шығарып алу үшін құрамында фосфоры бар шайырлар қолданылады. Осы мақсатта құрамында фосфор ион алмастырғыштар, мысалы, Lewatit TP272, Purolite AA-03, Axionit ЭКО -10А, POLION ВМСС, Lewatit TP 260 қолданылды. Статикалық режимнің нәтижелері бойынша уран сорбциясының ерітіндісінен скандийді алудың келесі дәрежесіне қол жеткізілді; Lewatit 272 (сорбциялану дәрежесі – 80,1 %) и Purolite AA-03 (сорбциялану дәрежесі – 75,6 %).

**Түйін сөздер:** скандий, сирек кездесетін металдар, сорбция, статикалық режим, құрамында фосфор бар ион алмастырғыштар, ион алмасу.

### Summary

*M. M. Mataev, U. M. Yessimkanova, M. B. Alekhina,  
M. P. Kopbaeva, A. V. Berezovskiy, A. T. Kumarbekova*

#### SELECTION OF SORBENT FOR SCANDIUM CONCENTRATION FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS

For the primary concentration of scandium from solutions of a multicomponent solution, phosphorus-containing resins are used as a mother liquor for sorption of uranium. For this purpose, phosphorus-containing ion exchangers such as Lewatit TP272, Purolite AA-03, POLION ВМСС, Lewatit TP 260 and AXIONIT ECO-10A were used. According to the results of the static mood, a high degree of scandium extraction from the mother liquor of uranium sorption was achieved during sorption and desorption in the static mood by Lewatit 272 (80.1%) and Purolite AA-03 (75.6%) ion exchangers.

**Key words:** scandium, rare-earth metals, sorption, static mode, phosphorus-containing ion exchangers, ion exchange.

*К. А. ДОСЖАНОВА, А. Б. КУАНДЫКОВА,  
Н. О. МЫРЗАХМЕТОВА, К. О. КИШИБАЕВ*

Казахский национальный женский педагогический университет,  
Алматы, Республика Казахстан

## **СИНТЕЗ НОВЫХ $\alpha$ -АМИНОФОСФОНАТОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ПУДОВИКА**

**Аннотация.** Взаимодействием 1-этинил-1-аминоциклогексана с 3,4-диметоксибензальдегидом и *n*-аминодиметилбензальдегидом получены соответствующие основания Шиффа, фосфонилированием которых диэтифосфористой кислотой в условиях реакции Пудовика выделены и охарактеризованы новые  $\alpha$ -аминофосфонаты. Состав и строение синтезированных соединений исследованы и подтверждены методами ИК-, ЯМР<sup>1</sup>H- и <sup>31</sup>P-спектроскопии.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -аминофосфонаты, реакция Пудовика, бензальдегиды, диэтилфосфит, основания Шиффа, ИК-, ЯМР спектроскопия.

Несмотря на впечатляющие успехи, достигнутые в области синтеза и изучения свойств  $\alpha$ -аминоалкилфосфоновых кислот, соединения данного класса постоянно привлекают внимание исследователей разнообразием путей химических превращений и перспективой использования их в различных областях науки и техники, что стимулирует разработку новых способов синтеза их полифункциональных производных [1-6].

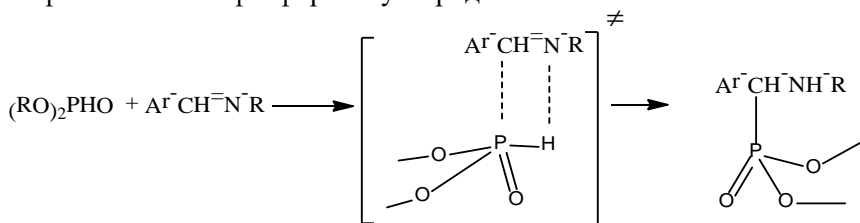
Анализ мировой химической научной и патентной литературы показывает, что в последние десятилетия значительно возрос интерес исследователей к проблеме синтеза, строения и химических превращений шиффовых оснований [7-9].

Важным примером нуклеофильного присоединения по двойной C=N связи азометинов является взаимодействие оснований Шиффа с гидрофосфорильными соединениями, содержащими активную связь P-H. При этом гидрофосфорильные соединения претерпевают  $\alpha$ -аминоалкилирование, приводящее к образованию аминоалкил(арил)-фосфонистых и фосфиновых кислот и их производных солей. Интерес к этим соединениям обусловлен тем, что некоторые из них обнаружены в живой природе и проявили биологическую активность. Реакция введена в синтетическую практику А.Н. Пудовиком [7].

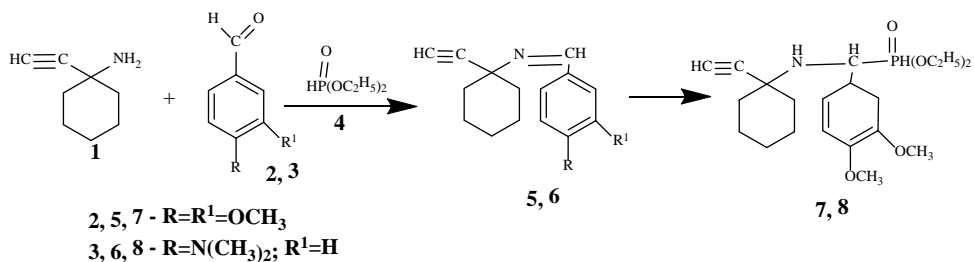
Получение  $\alpha$ -аминофосфонатов взаимодействием гидрофосфорильных соединений с основаниями Шиффа (реакция Пудовика, где диалкилфосфиты добавляются к соединениям, содержащим иминосвязь C=NR) привлекает простотой выполнения. Предпочтение «иминного метода» обусловлено стремлением достичь максимального разнообразия функциональных групп при атоме азота и углерода в потенциальном аминофосфонате и создании условий для максимальной степени стереоселективности при-

соединения гидрофосфорильных соединений по C=N связи. Реакция идет в растворе или конденсированной фазе в присутствии кислот, основных катализаторов или без них, при простом смешении реагентов [8-10].

В тоже время, исследование кинетики и механизма этой реакции проведено на ограниченном количестве работ. В работах [10-11] изучены кинетика и механизм указанного варианта реакции Пудовика на примере взаимодействия диметилфосфита с рядом N-изопропилбензилиденаминов. Авторами отмечено, что переход от электронодонорных заместителей в ароматическом ядре N-изопропилбензилиденаминов к электроноакцепторным увеличивает константу скорости реакции образования аминфосфонатов на порядок, что свидетельствует о нуклеофильном механизме присоединения. Существенное отрицательное значение энтропии активации позволяет заключить, что реакция протекает через высокоорганизованное четырехчленное переходное состояние, в котором атом азота играет роль внутреннего основания, разрыхляя P-H-связь и, таким образом, способствуя нуклеофильной атаке фосфора на углеродный атом имина:



С целью получения новых аминфосфонатов алициклического ряда (7,8), которые представляют интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ, разработаны оптимальные условия их синтеза через основания Шиффа. В качестве карбонильных компонентов были использованы вератровый альдегид (2) и п-аминодиметилбензальдегид (3).



Конденсацию 1-этинил-1-аминоциклогексана (1) с ароматическими альдегидами (2,3) проводили в безводном бензоле в присутствии каталитических количеств п-толуолсульфокислоты с одновременной азеотропной отгонкой воды. Контроль за ходом реакции осуществляли методами тонкослойной хроматографии (ТСХ). При проведении реакции отмечалось влияние природы исходных альдегидов на выход шиффовых оснований

(5,6). Наибольший выход (74%) соответствующего азометина (6) наблюдается в случае *p*-аминодиметилбензальдегида (3), а при взаимодействии 1-этинил-1-аминоциклогексана (1) с 3,4-диметокси-бензальдегидом (2) основание (5) образуется с 61%-ным выходом. Основания Шиффа (5,6) представляют собой маслообразные вещества, очистка которых осуществлялась колоночной хроматографией на оксиде алюминия.

Строение соединений (5,6) подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами. В ИК-спектрах (5,6) имеются интенсивные полосы поглощения в области 1600-1660 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям C=N связи и замещенного ароматического кольца. О структурах, отвечающих азометинам, можно говорить по отсутствию полос поглощения первичной аминной (NH<sub>2</sub>) и карбонильной (C=O) групп в соответствующих областях спектра. Физико-химические характеристики азометиннов (5,6) приведены в экспериментальной части.

Таким образом, в результате исследования реакции конденсации 1-этинил-1-аминоциклогексана (1) с ароматическими альдегидами синтезированы новые основания Шиффа алициклического ряда (5,6) перспективные как потенциальные биологически активные вещества, так и в качестве синтонов для получения полифункциональных биологически активных соединений.

Иминная группа, являясь изоэлектронным аналогом карбонильной группы, обладает высокой реакционной способностью, в том числе в реакциях нуклеофильного присоединения.

В дальнейшем исследована возможность получения аминоксидов в двухкомпонентной системе: основание Шиффа (5,6) – диэтилфосфит (4).

Взаимодействие соответствующих азометиннов (5,6) и диэтилфосфита (4) проводилось в безводном бензоле при перемешивании в течение 3 ч при комнатной температуре с добавлением каталитических количеств свежеприготовленного насыщенного раствора этилата натрия. В результате с выходом 67,0 и 79% (соответственно) были выделены и охарактеризованы α-аминоксиды (7,8).

В ИК-спектрах α-аминоксидов (7,8) наблюдаются характерные полосы поглощения Р-аминоалкилированного фрагмента, которые соответствуют валентным колебаниям Р=О (1262-1309 см<sup>-1</sup>), Р-О-С (1075-1095 см<sup>-1</sup>), NH (3221-3269 см<sup>-1</sup>) групп, и отсутствуют полосы поглощения С=О, NH<sub>2</sub>, С=N, РН-связей. Присутствуют полосы валентных колебаний – С≡С– (2104-2820 см<sup>-1</sup>), ≡СН- (3228-3356 см<sup>-1</sup>).

Данные ЯМР<sup>1</sup>Н-спектров дополнительно подтверждают строение α-аминоксидов (7,8). Характерной особенностью ЯМР<sup>1</sup>Н-спектров α-аминоксидов (7,8) являются сигналы двух этоксильных групп фосфорильного фрагмента, лежащих в области 1.76-1.81 м.д. (6Н, т, СН<sub>3</sub>) м.д. в виде триплета (РОСН<sub>2</sub>СН<sub>3</sub>) и в области 3.86-3.96 м.д. (РОСН<sub>2</sub>) в виде квадруплета. Протоны циклогексильного фрагмента резонируют в области 1.68-1.72 м.д. в виде сложного мультиплета.



В ЯМР<sup>1</sup>H спектрах (7,8) 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 м.д. и 2,25 м.д. соответственно. ЯМР<sup>31</sup>P спектры полученных α -аминофосфонатов (7,8) характеризуются сигналами в области 20,18 и 22.56 м.д., соответствующими диэтоксифосфорильной группе.

Индивидуальность соединений подтверждена данными тонкослойной хроматографии на оксиде алюминия. Физико-химические и спектральные характеристики полученных α-аминофосфонатов (7,8) представлены в экспериментальной части.

Проведена оценка предполагаемой биологической активности в ряду новых α -аминофосфонатов карбоциклического ряда по программе PASS [12].

Отмечено, что введение в структуру Р-аминофосфорильного фрагмента в молекулу 1-этинил-1-аминоциклогексана способствует проявлению иммуно-модулирующих, нейропротекторного, антиангинального, антисклеротического и антиартерического действий. Аминофосфонаты алициклического ряда, содержащие в молекуле фрагменты ароматических альдегидов, могут быть перспективными субстратами при разработке препаратов для купирования и предупреждения приступов стенокардии. Особенно интересен факт проявления рестенозной активности у аминоалкиламещенных фосфонатов, которые могут быть перспективны при разработке препаратов для лечения и проведения профилактических мероприятий при инсульте.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H сняты на спектрометре MSL-400 «Bruker», корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) с рабочей частотой 400 МГц для протонов и 100 МГц для <sup>31</sup>P, при комнатной температуре, внутренний стандарт ТМС, ЯМР<sup>31</sup>P – 85% Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>. Температура плавления определена на приборе "Voetius". Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках с оксидом алюминия в различных системах растворителей, проявитель – йод.

**1-этинил-1-иминометил-1-(3,4-диметокси)анилино)метан (5).** К смеси 1.66 г (0,01моль) 3,4-диметоксибензальдегида (2) в 50 мл бензола добавляли 1.23 г (0,01моль) 1-этинил-1-аминоциклогексана (1) и 0.04 г (0.01моль) *n*-толуолсульфоновой кислоты. Реакционную смесь кипятили в колбе, снабжённой насадкой Дина-Старка и обратным холодильником в течение 8 ч. Реакционную массу промывали насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия (3×10 мл). Растворитель отогнали. Кристаллический остаток перекристаллизовывали из смеси бензол:петролейный эфир-1:1. Выход 1,81 г (67%), Т. пл. 79-80 °С; R<sub>f</sub> 0,91(бензол:ацетон-10:1). Спектр

ИК,  $\text{см}^{-1}$ , 1600 (C=N), 1610 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2112 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 3285 ( $\equiv\text{CH}$ ). Найдено, (%): С, 75.20; Н, 7.81; N, 5.20;  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Вычислено, (%): С, 74.96; Н, 7.38; N, 5.17.

**1-этинил-1-иминометил-1-(4-(N,N-диметил)анилино)метан (6)**. Получен из п-аминодиметилбензальдегида (**3**) и 1-этинил-1-аминоциклогексана (**1**) аналогично. Выход 1.77 г (74%). Т. пл. 68-69 $^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f$  0,87. Спектр ИК,  $\text{см}^{-1}$ , 1615 (C=N), 1620 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2116 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 3265 ( $\equiv\text{CH}$ ). Найдено, (%): С, 80.12; Н, 8.69; N, 10.95.  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ . Вычислено, (%): С, 80.22; Н, 8.71; N, 11.01.

**0,0-диэтил-1-(3,4-диметоксифенил)-(1-этинилциклогексиламино)метил фосфонат (7)**. К смеси 1.35 г (0,01 моль) азометина (**5**) в 50 мл петролейного эфира (70-100 $^{\circ}\text{C}$ ) и 1.38 г (0,01 моль) диэтилфосфита (**4**) добавляли каталитическое количество насыщенного раствора этилата натрия. Реакционную смесь нагревали при 80 $^{\circ}\text{C}$  в течение 6 ч. Растворитель отгоняли. Оставшийся осадок перекристаллизовывали из гексана. Выход 1.77 г (74%). Т. пл. 83-84  $^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f$  0,82 (бензол:ацетон-10:1). Спектр ИК,  $\text{см}^{-1}$ , 1615 (C=N), 1620 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2102 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 3256 ( $\equiv\text{CH}$ ), 3225 (NH), 1260 (P=O), 1045,1060 (P-O-C). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.28 с (6H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.18 т (3H,  $J$  7.1 Гц,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.31 т (3H,  $J$  7.1 Гц,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 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,  $\text{POCH}_2$ ), 6.86-7.44 м (3H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_r$ , 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.

**0,0-диэтил-1-(N,N-диметил анилино)-(1-этинилциклогексиламино)метил фосфонат (8)**. Получен из азометина (**6**) и диэтилфосфита (**4**) аналогично. Выход 1.77 г (74%). Т. пл. 74-75 $^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f$  0,79. Спектр ИК,  $\text{см}^{-1}$ , 1620 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2110 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 3265 ( $\equiv\text{CH}$ ), 3230 (NH), 1245 (P=O). 1030, 1050 (P-O-C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.12 с (6H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.16 т (3H,  $J$  7.0 Гц,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.27 т (3H,  $J$  7.1 Гц,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 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,  $\text{POCH}_2$ ), 7.11-7.64 м (4H,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_r$ , 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.  $\alpha$ -Окси- и  $\alpha$ -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 // Бутлеровские сообщения. – 2005. – Т. 6. – С. 30-36.

[5] Pawel Kafarski, Micha Górný vel Górnýak and Iga Andrasiak Kabachnik-Fields Reaction Under Green Conditions – A Critical Overview // Current Green Chemistry, 2015, 2, 218-222.

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

[7] Коновалова И.В., Бурнаева Л.А. Реакция Пудовика. – Казань: Изд-во КГУ, 1991. – 147 с.

[8] Yashin N.V., Villemson E.V., Chemagin A.V., Averina E.B., Kabachnik M.M., Kuznetsova T.S. Synthesis of novel  $\alpha$ -aminophosphonates containing small rings // *Synthesis*. – 2008. – № 3. – P. 464-468.

[9] Пудовик А.Н., Собанов А.А., Золотухин А.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А. Кинетика и механизм реакции Пудовика в ряду азометинов. I. Присоединение диметилфосфита к N-изопропилбензальмину // *Журн. общей химии*. – 2002. – Т. 72, № 7. – С. 1141-1144.

[10] Собанов А.А., Золотухин А.В., Галкина И.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А. Кинетика и механизм реакции Пудовика в ряду азометинов III. Кислотно-катализируемое гидрофосфорилирование иминов // *Ж. общ. химии*. – 2006. – Т. 76, вып. 3. – С. 442-451.

[11] Gyorgy Keglevich, Erika Balint, Reka Kangyal, Maria Balint, Matyas Milen A Critical Overview of the Kabachnik-Fields Reactions Utilizing Trialkyl Phosphites in Water as the Reaction Medium: A Study of the Benzaldehyde-Benzylamine Triethyl Phosphite/ Diethyl Phosphite Models // *Heteroatom Chemistry*. – 2014. – Vol. 25, N 4. P. 282-289.

[12] Поройков В.В., Филимонов Д.А. Компьютерный прогноз биологической активности химических соединений как основа для поиска и оптимизации базовых структур новых лекарств // В сб.: *Азотистые гетероциклы и алкалоиды*. – М.: Иридиум-пресс, 2001. – Т. 1. – С. 123-12.

## REFERENCES

[1] Cherkasov R.A., Galkin V.I. Reakcija Kabachnika-Fildsa: Sinteticheskiy potencial i problemy 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. Sintez i protivovospalitel'naja aktivnost' diamidofosforil'nyh proizvodnyh aminociklogeksana // *Him-farm. zh.* 1996. № 5. P. 45-46.

[3] Dzhienbaev B.Zh.  $\alpha$ -Oksi- i  $\alpha$ -aminofosfonaty shestichlennyh (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, reakcionnaja sposobnost' i analiticheskie svoystva // *Butlerovskie soobshheniya*. 2005. Vol. 6. P. 30-36.

[5] Pawel Kafarski, Micha Górny vel Górnjak and Iga Andrasiak Kabachnik-Fields Reaction Under Green Conditions – A Critical Overview // *Current Green Chemistry*, 2015, 2, 218-222.

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

[7] Konovalova I.V., Burnaeva L.A. Reakcija Pudovika. *Kazan': Izd-vo KGU*, 1991. 147 p.

[8] Yashin N.V., Villemson E.V., Chemagin A.V., Averina E.B., Kabachnik M.M., Kuznetsova T.S. Synthesis of novel  $\alpha$ -aminophosphonates containing small rings // *Synthesis*. 2008. № 3. P. 464-468.

[9] Pudovik A.N., Sobanov A.A., Zolotuhin A.V., Galkin V.I., Cherkasov R.A. Kinetika i mehanizm reakcii Pudovika v rjadu azometinov. I. Prisoedinenie dimetilfosfita k N-izopropilbenzal'iminam // *Zhurn. obshhej himii*. 2002. Vol. 72, № 7. P. 1141-1144.

[10] Sobanov A.A., Zolotuhin A.V., Galkina I.V., Galkin V.I., Cherkasov R.A. Kinetika i mehanizm reakcii Pudovika v rjadu azometinov III. Kislотно-kataliziruемое gidrofosforilirovanie iminov // *Zh. obshh. Himii*. 2006. Vol. 76, vyp. 3. P. 442-451.

[11] Gyorgy Keglevich, Erika Balint, Reka Kangyal, Maria Balint, Matyas Milen A Critical Overview of the Kabachnik-Fields Reactions Utilizing Trialkyl Phosphites in Water as the Reaction

Medium: A Study of the Benzaldehyde-Benzylamine Triethyl Phosphite/ Diethyl Phosphite Models // Heteroatom Chemistry. 2014. Vol. 25, № 4. P. 282-289.

[12] Porojkov V.V., Filimonov D.A. Komp'yuternyj prognoz biolo-gicheskoy aktivnosti himicheskikh soedinenij kak osnova dlja poiska i optimizacii bazovyh struktur novyh lekarstv // V sb.: Azotistye geterocikly i alkaloidy. M.: Iridium-press, 2001. Vol. 1. P. 123-12.

### Резюме

*К. А. Досжанова, А. Б. Қуандықова, Н. О. Мырзахметова, К. О. Кішібаев*

#### ПУДОВИК РЕАКЦИЯСЫ ЖАҒДАЙЫНДА ЖАҢА $\alpha$ -АМИНОФОСФОНАТТАРДЫҢ СИНТЕЗИ

1-этинил-1-аминоциклогексанның 3,4-диметоксибензальдегид және n-амино-диметилбензальдегидпен өзара әрекеттесуі нәтижесінде Шиффтің негіздері алынып, Пудовик реакциясы жағдайында диэтилфосфорлы қышқылмен фосфонилену нәтижесінде жаңа  $\alpha$ -аминофосфонаттар бөлініп, сипатталды. Синтезделген қосылыстардың құрамы мен құрылысы ИҚ, ЯМР 1H және 31P спектроскопия әдістерімен зерттеліп, расталды.

**Түйін сөздер:**  $\alpha$ -аминофосфонаттар, Пудовик реакциясы, бензальдегидтер, диэтилфосфит, Шифф негіздері, ИҚ-, ЯМР спектроскопия.

### Summary

*K. A. Doszhanova, A. B. Kuandykova, N. O. Myrzahmetova, K. O. Kishibaev*

#### SYNTHESIS OF NEW $\alpha$ -AMINOPHOSPHONATES UNDER THE CONDITIONS OF THE PUDOVIK REACTION

By the reaction of 1-ethynyl-1-aminocyclohexane with 3,4-dimethoxybenzaldehyde and n-aminodimethylbenzaldehyde, the corresponding Schiff bases were obtained, the phosphorylation of which by diethylphosphoric acid under the conditions of the Pudovik reaction, new  $\alpha$ -aminophosphonates were isolated and characterized. The composition and structure of the synthesized compounds were investigated and confirmed by IR, NMR 1H, and 31P spectroscopy methods.

**Key words:**  $\alpha$ -aminophosphonates, Pudovik reaction, benzaldehydes, diethyl phosphate, Schiff foundations, IR, NMR spectroscopy.

А. К. КАМЫСБАЕВА, Г. Е. АЗИМБАЕВА, К. О. КИШИБАЕВ

Казахский национальный женский педагогический университет,  
Алматы, Республика Казахстан

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНУЛИНА И ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТЕНИЯХ СЕМЕЙСТВА *ASTERACEAE*

**Аннотация.** Природа представляет удивительные достижения химии, производя природные соединения, которые имеют огромное структурное разнообразие. Изучение химии природных продуктов, в основном, развивалось вокруг химии биоактивных фитокомпонентов, и включает химическую характеристику, выделение биологически активных компонентов. Понимание этого химического разнообразия требует надлежащей классификации и анализа для оценки их химических характеристик, которые соответствуют их биологической активности. В статье представлены химический состав растений, относящихся к семейству *ASTERACEAE*. Определены влажность, зольность, а также инулин и пектиновые вещества в составе растений одуванчика, топинамбура, георгина, цикория и большого лопуха. Приведены результаты анализа исследования инулина и пектиновых веществ дикорастущих культур, а также *области применения* инулина и пектиновых веществ.

**Ключевые слова:** семейства *ASTERACEAE*, влажность, зольность, инулин, пектиновые вещества.

**Введение.** Инулин представляет собой полисахарид, молекулы которого построены из элементарных звеньев–остатков  $\beta$ -D-фруктофуранозы с концевыми группами – остатками  $\alpha$ -D-глюкопиранозы [1]. Он содержится в ряде растительных объектов – клубнях топинамбура, яконе, цикорий и некоторых других. Молекулярная масса инулина колеблется в пределах 4000–7000 Da, что находится в пограничной области между олигомерами и высокополимерами [2].

Инулин широко распространен в растениях и присутствует в качестве углеводов в более чем 30 000 растительных продуктах. В связи с их широким распространением в природе и значительной ролью в промышленности в последние годы большое внимание уделяется извлечению, выделению и характеристике фруктанов типа инулина. В последнее время источники инулина вызывают большой интерес, поскольку они являются возобновляемым сырьем для производства биоэтанола, фруктозного сиропа, получения фруктоолигосахаридов и других полезных продуктов [3].

Инулин является водорастворимым накопительным полисахаридом и относится к группе неперевариваемых углеводов, называемых фруктанами. Инулин достиг статуса GRAS в США и широко доступен у 36 000 видов растений, среди которых корни цикория считаются самым богатым источником инулина. Обычно инулин используется в качестве пребиотика, заменителя жира, заменителя сахара, модификатора текстуры и для разра-

ботки функциональных пищевых продуктов с целью улучшения здоровья благодаря его полезной роли в здоровье желудка [4].

Фруктаны (в основном, полученные из корня цикория) – это водорастворимое диетическое волокно, которое недавно было одобрено Управлением по контролю за продуктами и лекарствами для улучшения пищевой ценности пищевых продуктов. Инулин не переваривается и не ферментируется в начальной части пищеварительной системы человека и непосредственно достигает дистальной части толстой кишки. Благодаря этому превосходному свойству, инулин специально применяется для разработки специальных систем носителей для локализованной доставки лекарств, связанных с заболеваниями толстой кишки. Несколько исследований доказали, что ферментированные побочные продукты инулина помогают росту и стимулированию активности бактерии толстой кишки, например, *Bifidobacterium Lactobacilli*. Инулин также обладает несколькими неотъемлемыми терапевтическими эффектами, такими как снижение риска опухолей, помощь в абсорбции ионов кальция, противовоспалительные, антиоксидантные свойства и т.д. Помимо этого, инулин используется для различных фармацевтических нужд в качестве носителя лекарственного средства, стабилизирующего агента, криопротектора и альтернативы жирам и сахарам [5].

Инулин является биологически активным веществом и используется в качестве пищевой добавки при изготовлении продуктов лечебно-профилактического питания, а также входит в состав некоторых лекарственных препаратов [6, 7]. При этом предпочтительным является использование высокомолекулярного инулина, который, например, эффективно стабилизирует майонезную эмульсию или способствует нормализации процессов метаболизма в пищеварительной системе человека [8].

В работе [9] показано, что инулин, выделенный из топинамбура, имеет молекулярную массу 5200 Da, т.е. содержит 32 элементарных звена в молекуле. В работе [10] рассмотрены вопросы локализации фруктанов в пищевых растениях, рынок получения фруктанов и инулина, а также возможность использования инулина в качестве биологически активного соединения антиоксидантного действия.

Пектины – это высокомолекулярные полисахариды клеточных стенок, относящиеся к линейным коллоидам с длиной молекулы порядка 10–4 мкм. Доминирующим компонентом пектиновых полисахаридов являются полиуроновые кислоты. В случае высших растений это полимеры, представляющие собою неразветвленные цепи остатков D-галактуроновой кислоты, которых в высокомолекулярном пектине насчитывают от 300 до 1000 и более единиц, что соответствует молекулярной массе приблизительно от 50 000 до 200 000 [11, 12].

Пектин является метилированным эфиром полигалактуроновой кислоты и имеет широкий спектр применения. Он может использоваться в пищевых продуктах и кормах для животных, а также в фармацевтических и

косметических продуктах. Пектин традиционно используется в качестве гелеобразующего агента в продуктах на фруктовой основе, в качестве стабилизатора в некоторых фруктовых соках и молочных напитках и фруктовой начинке для хлебобулочных и кондитерских изделий, но их потенциальное применение различается в зависимости от химического состава [13].

В последнее десятилетие индустриализация привела к постоянному увеличению выбросов **тяжелых металлов** в окружающую среду. Через пищевую цепь тяжелые металлы могут обогащаться в организме, нанося серьезный вред. Удаление и рециркуляция тяжелых металлов имеет большое значение для защиты окружающей среды, здоровья и повторного использования ресурсов [14].

**Пектиновые** вещества доступны из различных природных источников и могут быть использованы в качестве универсальных адсорбентов для тяжелых металлов. Пектин обладает хорошими способностями к адсорбции тяжелых металлов, но недостатки, такие как низкая механическая прочность и сложность разделения, ограничивают его применение. Поэтому разработка **производных пектина**, таких как гидрогели и химически модифицированные пектины, была поощрена [15].

Пектиновые вещества применяют в медицине как лечебные и профилактические средства, способствующие выведению из организма тяжелых и радиоактивных металлов. Радиопротекторные свойства пектина обусловлены наличием в нем свободных карбоксильных групп, связывающих радионуклиды в кишечнике с образованием стойких соединений, которые не всасываются в кровь и выводятся из организма. В связи с этим низкоэтерифицированный пектин обладает более ярко выраженными радиопротекторными свойствами по сравнению с высоко этерифицированным. Установлено, что наиболее эффективно выводят радионуклиды и катионы тяжелых металлов низкомолекулярные пектины со степенью этерификации не выше 25%. Сочетание этого типа пектина с лечебными травами позволило создать новый тип высокоэффективных лечебно-профилактических продуктов [16, 17].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью настоящей работы являлась определение инулина и пектиновых веществ в растениях, относящихся к семейству *Asteraceae*.

*В качестве исходного сырья использовали клубни одуванчика, топинамбура и георгина, стебель топинамбура, корни цикория и большого лопуха, собранные в 2018–2019 гг.*

**Определение инулина по методу Бертрана.** При определении навеску свежего растительного материала заливают горячей водой и экстрагируют в гомогенизаторе 30 мин или же на кипящей водяной бане в течение 40 мин. Гидролизуют экстракт соляной кислотой 30 мин при конечной concentra-

ции ее в экстракте 0,5% (соляную кислоту можно заменить 0,1 н. щавелевой кислотой, гидролизуют также 30 мин). После нейтрализации экстракта 0,5 н. раствором NaOH (или другим слабым раствором щелочи), если имеют дело с окрашенным раствором, то проводят осветление, чтобы ликвидировать помехи со стороны белков и других веществ, присутствующих в растворе. Осветление проводят 30% раствором ацетата свинца или фосфорновольфрамовой кислоты.

Осадок отфильтровывают без отсасывания и к раствору прибавляют 5 см<sup>3</sup> 3% раствора свинца. Раствор отфильтровывают и в нем определяют содержание фруктозы (инулина).

Определение пектиновых веществ объемным методом (по С. Я. Райк). Измельченную навеску 10-15 г свежего материала заливают горячим этиловым спиртом (из расчета получения конечной концентрации спирта 80-82%) и нагревают на кипящей водяной бане (с воздушным холодильником) 20-30 мин для извлечения сахаров, затем фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу. Извлечение спиртом повторяют 3-4 раза для полного удаления сахаров. Фильтр вместе с остатком подсушивают при 50<sup>o</sup>C до удаления спирта (по запаху). Затем остаток вместе с фильтром заливают в колбе 50 см<sup>3</sup> воды, нагретой до 45<sup>o</sup>C и при этой температуре экстрагируют водно-растворимый пектин на водяной бане в течение часа. Отфильтровывают в мерную колбу на 200 см<sup>3</sup>, промывают водой и, охладив, доводят объем до метки. Для извлечения нерастворимых фракций пектина остаток переносят в экстракционную колбу, заливают 50 см<sup>3</sup> 0,3 н HCl и нагревают полчаса в кипящей водяной бане с обратным воздушным холодильником. Фильтруют в мерную колбу на 200-250 см<sup>3</sup> и промывают 2-3 раза горячей водой. Фильтр вместе с осадком возвращают в ту же колбу, перенося количественно посредством 50 см<sup>3</sup> 1%-ного раствора лимоннокислого аммония, и ставят в кипящую водяную баню на полчаса. Фильтруют в ту же мерную колбу, где находится фильтрат от соляно-кислой вытяжки, промывают горячей водой, по охлаждению доводят до метки. Из обоих экстрактов берут по 2 пробы по 50 см<sup>3</sup> в конические колбы на 250 см<sup>3</sup>. Затем для омыления воднорастворимого пектина приливают в каждую колбу по 50 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора NaOH, а в экстракт нерастворимого пектина-еще дополнительно столько щелочи, сколько требуется для нейтрализации соляной кислоты (установить отдельно). Последние остатки эфирных связей омыляются с трудом. Это омыление необходимо проводить не менее 3-4 ч. Раствор удобно оставлять на ночь, потому что все последующие операции, включая растворение осадка, следует закончить в один день. После омыления во все пробы добавляют по 50 см<sup>3</sup> 1 н. раствора уксусной кислоты и через несколько минут - по 50 см<sup>3</sup> 5%-ного раствора медного купороса. Раствор с осадком фильтруют спустя 30-40 мин через беззольный фильтр (белая и красная лента). Осадок тщательно промывают горячей водой до исчезновения в промывной воде реакции на медь.



Затем осадок вместе с фильтром помещают в колбу для титрования, заливают 30-40 см<sup>3</sup> горячей воды и для растворения добавляют несколько капель аммиака. Раствор приобретает синеватый оттенок из-за окраски комплексного аммиаката меди. Затем приливают 8-10 см<sup>3</sup> 2 н. раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, добавляют 5 г KI и титруют из микробюретки раствором 0,01 н. гипосульфита в присутствии свежеприготовленного крахмала. Восстановление необходимо проводить в слабокислой среде, так как высокая кислотность приводит к заметному окислению ионов иода кислородом воздуха. Однако при слишком малой кислотности реакция  $2\text{Cu} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$  сильно замедляется и конечная точка титрования становится неясной – иодкрахмальная окраска после окончания титрования очень быстро появляется вновь, что указывает на возобновление выделения иода.

Вычисления проводят по формуле:

$$\% \text{Cu} = v \cdot K \cdot T \cdot 100 / h = n,$$

где  $v$  – число куб. сантиметров Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пошедшее на титрование;  $K$  – поправочный коэффициент к титру гипосульфита;  $T$  – титр Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по меди равен 0,06357 К);  $n$  – навеска в титруемом объеме (учетное разведение).

При  $K=0,01$ ,  $T=0,0006357$ . Пектат-Са (%) = (%Cu \* 6,5) [18].

Данные по определению инулина и пектиновых веществ представлены в таблице 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влажность лекарственного растительного сырья – это содержание гигроскопической влаги и летучих веществ, в процентах. Воздушно-сухое сырьё содержит обычно 10-14 % гигроскопической воды. Повышенное содержание влаги в сырье приводит к его порче: изменяется окраска сырья, появляется затхлый запах, плесень, разрушаются действующие вещества. Такое сырьё нельзя использовать. Поэтому НД для каждого вида сырья устанавливает норму содержания влаги (влажность) не выше определённого значения. Для большинства видов лекарственного растительного сырья допустимый предел составляет до 15%.

**Зольность** – массовая доля золы, содержание в процентах негорючего (на безводную массу) остатка, который создаётся из минеральных примесей топлива при его полном сгорании. Зола содержит К, Na, Мд, Са, Fe, с, Si, Р, Си, Мп, Al и другие элементы. Эти элементы встречаются в золе в виде оксидов или солей серы, фосфора, углекислотных кислот [19].

Влажность и зольность растений определялись гравиметрическим методом. Пектиновые вещества были определены по объемному методу, предложенному С. Р. Райк, а также инулин по методу Бертрана.

Результаты исследования приведены в таблице.

Содержание инулина и пектиновых веществ в растений  
относящихся к семействе *ASTERACEAE*

Химический состав	Клубня одуванчика	Стебель топинамбура	Клубня топинамбура	Клубня георгина	Корень цикория	Корень большого лопуха
Влажность, %	13,20	11,20	6,00	7,00	9,05	12,30
Зольность	6,00	12,30	3,15	3,20	4,00	4,15
Инулин	12,00	14,00	38,20	35,00	33,40	37,20
Пектиновые вещества	5,25	15,80	4,75	5,34	2,02	0,84

Исходя из сведений указанной таблицы, можно отметить, что из объектов исследования инулин содержится в большем количестве в корне большого лопуха, в плодах георгина и топинамбура, а количество пектиновых веществ в стебле топинамбура выше.

**Заключение.** В растениях, относящихся к семейству *ASTERACEAE*, определены содержание инулина и пектиновые вещества. Установлено, что в корне большого лопуха, в плодах георгина и в клубнях топинамбура в большом количестве содержится инулин, а также пектиновые вещества в стеблях топинамбура.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Химический энциклопедический словарь. – М., 2005. – 792 с.
- [2] Котов В.В., Науменко Л.Ф. Высокомолекулярные соединения. Ионообменные и мембранные процессы. – Воронеж, 2007. – 151 с.
- [3] Alexsandra Conceição Apolinário, Bolívar Ponciano Goulart de Lima Damasceno, Napoleão Esberard de Macêdo Beltrão, Adalberto Pessoa, Attilio Converti, José Alexandro da Silva. Inulin-type fructans // Carbohydrate Polymers. – 30 January 2014. – Vol. 101. – P. 368-378.
- [4] Muhammad Shoaib, Aamir Shehzad, Mukama Omar, Allah Rakha, Husnain Raza, Hafiz Rizwan Sharif, Azam Shakeel, Anum Ansari, Sobia Niazi Properties, health benefits and food applications // Carbohydrate Polymers. – 20 August 2016. – Vol. 147. – P. 444-454.
- [5] Nitin Gupta, Ashok Kumar Jangid, Deep Pooja, Hitesh Kulhari Inulin A novel and stretchy polysaccharide tool for biomedical and nutritional applications // International Journal of Biological Macromolecules. – 1 July 2019. – Vol. 132. – P. 852-863.
- [6] Нечаев А.П. и др. Майонезы для здорового питания, содержащие инулин // Масложировая промышленность. – 2005. – № 4. – С. 33-35.
- [7] Отчет о клиническом исследовании препарата «Астролин», содержащий инулин. Самарский военномедицинский институт. – 2007. – 13 с.
- [8] Рудаков О.Б. и др. Исследование продуктов комплексной переработки топинамбура методом гельпроникающей и тонкослойной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, вып. 6. – С. 916-922.
- [9] Оробинская В.Н. Использование инулинсодержащих растений в качестве источника биологически активных соединений антиоксидантного действия // Современная наука и инновация. – 2016. – Вып. 2. – С. 87.
- [10] Гасанова Е.С., Котов В.В., Полянский К.К., Нетесова Г.А. Вязкость растворов инулина // Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I. – Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. – 2011. – № 2. – С. 13-14.

- [11] Кенийз Н.В., Сокол Н.В. Разработка технологии хлебобулочных полуфабрикатов с применением криопротектора // Новые технологии. – 2013. – № 1. – С. 19-24 .
- [12] Kenijz N.V., Sokol N.V. Pectic substances and their functional role in bread-making from frozen semifinished products // European Online Journal of Natural and Social Sciences. – 2013. – Vol. 2, N 2. – P. 253- 261
- [13] Antonela Ninčević Grassino, Francisco J. Barba, Mladen Brnčić, Luigi Lucini, Suzana Rimac Brnčić. Analytical tools used for the identification and quantification of pectin extracted from plant food matrices, wastes and by-products // Food Chemistry. – 15 November 2018. – Vol. 266. – P. 47-55.
- [14] Pulok K. Mukherjee Quality Control and Evaluation of Herbal Drugs Evaluating Natural Products and Traditional Medicine. – 2019. – P. 237-328.
- [15] Risi Wang, Ruihong Liang, Taotao Dai, Jun Chen, Xixiang Shuai, Chengmei Liu Pectin-based adsorbents for heavy metal ions // Trends in Food Science & Technology. – September 2019. – Vol. 91. – P. 319-329.
- [16] Кенийз Н.В. Изучение состояния влаги в тесте с криопротекторами методом ядерно-магнитного резонанса // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2014. – №04(098). – С. 1254-1260.
- [17] Кенийз Н.В., Сокол Н.В. Процесс замораживания хлебобулочных полуфабрикатов с добавлением криопротекторов и его влияние на структуру замороженных полуфабрикатов // Молодой ученый. – 2014. – № 5. – С. 67-70.
- [18] Методы биохимического исследования растений / Под ред. А.И. Ермакова / 3-е изд. перераб. и доп. – Л.: Агропромиздат. Ленинград отд-е, 1987. – С. 170-177.
- [19] Государственная Фармакопея РК, издание I. Методы фармакогнозии. – М.: Астана, 2008. – 226 с.
- [20] Государственная фармакопея Республики Казахстан. Т. 1. – Алматы: Жибек жолы, 2008. – 598 с.

## REFERENCES

- [1] Himicheskij jenciklopedicheskij slovar'. M., 2005. 792 p.
- [2] Kotov V.V., Naumenko L.F. Vysokomolekuljarnye soedinenija. Ionoobmennye i membrannye processy. Voronezh, 2007. 151 p.
- [3] Alexandra Conceição Apolinário, Bolívar Ponciano Goulart de Lima Damasceno, Napoleão Esberard de Macêdo Beltrão, Adalberto Pessoa, Attilio Converti, José Alessandro da Silva. Inulin-type fructans // Carbohydrate Polymers. 30 January 2014. Vol. 101. P. 368-378.
- [4] Muhammad Shoab, Aamir Shehzad, Mukama Omar, Allah Rakha, Husnain Raza, Hafiz Rizwan Sharif, Azam Shakeel, Anum Ansari, Sobia Niazi Properties, health benefits and food applications // Carbohydrate Polymers. 20 August 2016. Vol. 147. P. 444-454.
- [5] Nitin Gupta, Ashok Kumar Jangid, Deep Pooja, Hitesh Kulhari Inulin A novel and stretchy polysaccharide tool for biomedical and nutritional applications // International Journal of Biological Macromolecules. 1 July 2019. Vol. 132. P. 852-863.
- [6] Nechaev A.P. i dr. Majonezy dlja zdravogo pitanija, sodержashhie inulin // Maslozhirvaja promyshlennost'. 2005. № 4. P. 33-35.
- [7] Otchet o klinicheskom issledovanii preparata «Astrolin», sodержashhij inulin. Samarskij voennomedicinskij institut. 2007. 13 p.
- [8] Rudakov O.B. i dr. Issledovanie produktov kompleksnoj pererabotki topinambura metodom gel'pronikajushhej i tonkoslojnoj hromatografii // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2010. Vol. 10, vyp. 6. P. 916-922.
- [9] Orobinskaja V.N. Ispol'zovanie inulinsoderzhashhijh rastenij v kachestve istochnika biologicheskij aktivnyh soedinenij antioksidantnogo dejstvija // Sovremennaja nauka i innovacija. 2016. Vyp. 2. P. 87.

- [10] Gasanova E.S., Kotov V.V., Poljanskij K.K., Netesova G.A. Vjazkost' rastvorov inulina // Voronezhskij gosudarstvennyj agrarnyj universitet im. imperatora Petra I. Vestnik VGU. Serija: Himija, Biologija, Farmacija. 2011. № 2. P. 13-14.
- [11] Kenijz N.V., Sokol N.V. Razrabotka tehnologii hlebobulochnyh polufabrikatov s primeneniem krioprotektora // Novye tehnologii. 2013. № 1. P. 19-24 .
- [12] Kenijz N.V., Sokol N.V. Pectic substances and their functional role in bread-making from frozen semifinished products // European Online Journal of Natural and Social Sciences. 2013. Vol. 2, N 2. P. 253- 261
- [13] Antonela Ninčević Grassino, Francisco J. Barba, Mladen Brnčić, Luigi Lucini, Suzana Rimac Brnčić. Analytical tools used for the identification and quantification of pectin extracted from plant food matrices, wastes and by-products // Food Chemistry. 15 November 2018. Vol. 266. P. 47-55.
- [14] Pulok K. Mukherjee Quality Control and Evaluation of Herbal Drugs Evaluating Natural Products and Traditional Medicine. 2019. P. 237-328.
- [15] Risi Wang, Ruihong Liang, Taotao Dai, Jun Chen, Xixiang Shuai, Chengmei Liu Pectin-based adsorbents for heavy metal ions // Trends in Food Science & Technology. September 2019. Vol. 91. P. 319-329.
- [16] Kenijz N.V. Izuchenie sostojanija vlagi v teste s krioprotektorami metodom jadernomagnitnogo rezonansa // Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta (Nauchnyj zhurnal KubGAU) [Elektronnyj resurs]. Krasnodar: KubGAU, 2014. № 04(098). P. 1254-1260.
- [17] Kenijz N.V., Sokol N.V. Process zamorazhivaniya hlebobulochnyh polufabrikatov s dobavleniem krioprotektorov i ego vlijanie na strukturu zamorozhennyh polufabrikatov // Molodoj uchenyj. 2014. № 5. P. 67-70.
- [18] Metody biohimicheskogo issledovanija rastenij / Pod red. A.I. Ermakova / 3-e izd. pererab. i dop. L.: Agropromizdat. Leningrad otd-e, 1987. P. 170-177.
- [19] Gosudarstvennaja Farmakopeja RK, izdanie I. Metody farmakognozii. M.: Astana, 2008. 226 p.
- [20] Gosudarstvennaja farmakopeja Respubliki Kazahstan. Vol. 1. Almaty: Zhibek zholy, 2008. 598 p.

## Резюме

*A. K. Камысбаева, Г. Е. Азимбаева, К. О. Кишибаев*

### ASTERACEAE ТҰҚЫМДАСЫНА ЖАТАТЫН ӨСІМДІКТЕРДІҢ ИНУЛИН ЖӘНЕ ПЕКТИНДІ ЗАТТАРЫН АНЫҚТАУ

Мақалада *ASTERACEAE* тұқымдасына жататын өсімдіктердің химиялық құрамы келтірілген. Бақ-бақ, топинамбур, георгин, шашыратқы, үлкентүйежапырақ өсімдіктерінің ылғалдылығы, күлділігі, инулин және пектинді заттары анықталған. Дәрілік өсімдіктердегі инулин және пектинді заттарды зерттеу нәтижелері көрсетілген. Сонымен қатар инулин және пектинді заттардың қолдану аймағы да келтірілген.

**Түйін сөздер:** *ASTERACEAE* тұқымдасы, ылғалдылық, күлділік, инулин, пектинді заттар.

---

---

**Summary**

*A. K. Kamysbayeva, G. E. Azimbayeva, K. O. Kishibayev*

**DETERMINATION OF INULIN AND PECTIN SUBSTANCES  
IN PLANTS BELONGING TO THE ASTERACEAE FAMILY**

Nature presents amazing feats of chemistry by producing natural compounds which have huge structural diversity. The study of natural product chemistry has principally evolved around the chemistry of bioactive phytocomponents. It involves chemical characterization, isolation of bioactive components, structure determination. Understanding this chemical diversity requires proper classification and analysis to evaluate their chemical characteristics which is correlative with their bioactivity. The article presents the chemical composition of plants belonging to the family ASTERACEAE. Humidity, ash content, inulin and pectin substances of dandelion, Jerusalem artichoke, Dahlia, chicory, and burdock plants were determined. The results of the analysis of the study of inulin and pectin substances of wild crops are presented. As well as applications of inulin and pectin substances.

**Key words:** family Asteraceae plants, humidity, ash content, inulin and pectin substances.

А. Г. АБДРАХМАНОВА, С. С. САТАЕВА

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

## АҚ «КазТрансОйл» ҚҰБЫРЛЫ ПЕШТЕРІНІҢ ЖҰМЫСЫН ЖЕТІЛДІРУ

**Аннотация.** Мақалада магистралды құбыр бойымен тасымалданатын мұнайды жылыту пештерінің сипаттамасы және оның жалпы жұмыс атқару жағдайына негізделген талдау нәтижелері келтірілген. Қазақстанның техникалық, өндірістік және тұрақты дамуы үшін магистралды мұнай айдайтын құбырлар бойында мұнайды жылытуға арналған станциялардағы қолданыстағы пештерді жетілдіру және автоматтандыру объективті қажеттілік болып табылады. Құбырлы пештер мұнай өңдеу және мұнай-химия өндірістерінде кеңінен таралған, олар көптеген құрылғылардың ажырамас бөлігі болып табылады және мұнай айдау, мазутты айдау, каталитикалық крекинг, риформинг, гидротазарту, майды селективті тазарту және т.б. секілді әртүрлі технологиялық процестерде қолданылады. Қарастырылып отырған жағдайда Г9ПО2В типті мұнай қыздыру пешіндегі тұтандырғыш құрылғысының және автоматтандыру жүйесінің жобалануын талдау, мына аталған мақсаттарды көздейді: пештің ПӘК-ін арттыру, қауіпсіздікті ұлғайту, еңбек өнімділігін көтеру, пештің қызмет көрсетуін жеңілдету, экологиялық зиянды газдар түзілуін төмендету және экономикалық тұрғыдағы негізгі көрсеткіш – отын шығынын азайту.

**Түйін сөздер:** мұнай, қыздыру пештері, шілтер, автоматтандыру.

**Кіріспе.** Магистралды мұнай құбырлары бойында айдайтын станцияларда мұнайды жылытуға арналған қолданыстағы пештерді жетілдіру және автоматтандыру қазіргі таңда Қазақстанның техникалық, өндірістік және тұрақты дамуы үшін объективті қажеттілік болып табылады. Әлемдегі жаңа талаптар қоғамның үздіксіз технологиялық өзгерістер, автоматтандыру кезеңіне енуімен байланысты.

Мұнайды жылыту процесі мұнайдың тұтқырлығын төмендету арқылы реологиялық қасиеттерін жақсарту мақсатында жүзеге асырылады. Қазіргі уақытта түтік пеші дегеніміз дәл сол аппаратта жану кезінде пайда болатын жылуды қыздырылған өнімге беруге арналған құрылғы. Құбырлы пештер мұнай өңдеу және мұнай-химия өндірістерінде кеңінен таралған, олар көптеген құрылғылардың ажырамас бөлігі болып табылады және мұнай айдау, мазутты айдау, каталитикалық крекинг, риформинг, гидротазарту, майды селективті тазарту және т.б. секілді әртүрлі технологиялық процестерде қолданылады. Олардың жұмысы бір рет булану принципіне негізделген, бұл шикізатты соңғы қыздыру температурасында неғұрлым терең айдауды, не болмаса төменгі температурада алдын-ала айдауды қамтамасыз етеді. Олар жоғары жылу тиімділігіне ие, өйткені сәулелену арқылы берілетін жылудың негізгі бөлігіне қосымша оның едәуір бөлігі түтін газдарының салыстырмалы түрде жоғары жылдамдығына байланысты конвекция

арқылы беріледі. Сонымен қатар, түтік пештер – ықшам құрылғылар, олардың ПЭК-і жоғары, олар жоғары жылу қуатын қамтамасыз ете алады. Құбырлы пешінде радиациялық және конвекциялық камералар бар. Отын жағылатын радиациялық камерада (жану камерасында) негізінен радиация әсерінен жылуды сіңіретін радианттық бет (экран) бар. Шашыранды отын осы пештің жану камерасына саптаманың көмегімен, сонымен қатар қыздырылған немесе салқындатылған ауа арқылы жағылады. Отынның жоғары дисперсия дәрежесі оның ауамен қарқынды араласуын және тиімді жануды қамтамасыз етеді. Алаудың қабырға бетімен жанасуы оның температура-сының жоғарылауын тудырады; сәулелену тек алаудан ғана емес, сонымен қатар осы ыстық қабырғадан да шығады. Пештер жұмыс істеуге ыңғайлы және автоматтандыруға мүмкіндік береді [1].

Жылу станцияларында тиісті талаптарға сәйкес келетін магистралды мұнай құбырлар үшін арнайы жасалған пештер, мысалы, жоғары тұтқыр және қатайтатын мұнайларды айдауға арналған Өзен-Атырау-Самара магистралды «жанармай» мұнай құбырында жұмыс істеудің технологиялық режимін қамтамасыз ету үшін қажет [2]. Жанғыш сұйықтықтарды жоғары температураға дейін қыздыру көбінесе үздіксіз жұмыс істейтін құбырлы типті пештерде жасалады. Өнеркәсіпте әртүрлі конструкциялы құбырлы пештер қолданылады, олар пештің білігінің пішініне, қыздырғыштардың түрі мен орналасуына, температураның созылуын өтеуге арналған құрылғылардың конструкциясымен, сонымен қатар негізгі техникалық параметрлерімен (қуаттылығы, қуаты, жылыту беті, отын түрі) ерекшеленеді.

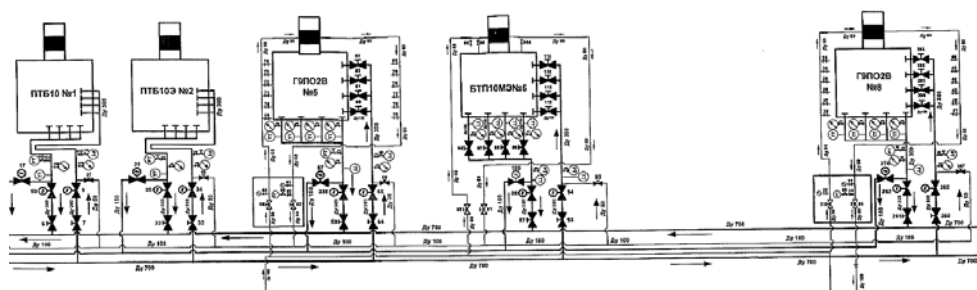
## ТАЛДАУ

Жұмыстың мақсаты – Үлкен Шаған мұнай айдайтын станциясында тасымалданатын мұнайдың өте тұтқырлы және тез қату қасиеттерін ескере отырып, пештердің артықшылықтары мен кемшіліктерін талдау.

Бүгінгі таңда қыздыру пештері қазіргі заманғы know-how-дан кем емес. Осы буынның автоматтандыруы және басқаруы жұмысты жеңілдетеді, датчик-реттегіштер толық қауіпсіздікті қамтамасыз етеді, ал компьютермен басқарылатын реттеу жанармайды үнемдеуге және т.б. мүмкіндік береді.

Пештердің қуаты мен өнімділігі мұнайдың физикалық және химиялық көрсеткіштеріне байланысты. Өзен-Атырау-Самара мұнай құбыры арқылы тасымалданатын мұнай жоғары парафинді және жоғары тұтқыр. Үлкен Шаған мұнай айдайтын станциясында (МАС) пештердің келесі түрлері жұмыс жасайды: (Өзен-Атырау-Самара магистралды мұнай құбыры) «БТП-10» (блоктық түтікті пеш), «БТП-10-Э» (БТП-10 пешінің автоматтандырылған аналогы), «ТБП-10» (блоктық түтікті), «Г9ПО2В» (көлемді-қабатты жалынмен жану) (1-сурет).

Әр пеш белгілі бір сапалық қасиеттерге сәйкес жұмыс істейді, ал бұдан бірнеше жыл бұрын тәжірибелік типтегі пештер жобаланған.



1-сурет – Үлкен Шаған мұнай айдайтын станциясындағы қыздыру пештерінің технологиялық желісі

Г9ПО2В тиесілі көлемді-қабатты жалын пештерінің ерекшелігі – оны қабырғаға жағу арқылы пеш көлемінде отын жағу әдісі. Отын қабырғаға дейін жағылады, содан кейін жалын қабырғаға түседі, ол қызған кезде жылуды мұнай шығатын (радиация) құбырлы иіртүтікке таратады. Конвекция камерасында ыстық түтінді газдары жылуды бере отырып (конвекция), пештің құбырлық иіртүтігін жуады. Пеште төрт құбырлы иіртүтік, екі желдеткіш бар (2-сурет).



2-сурет – Г9ПО2В жылыту пеші



Пеш 1973 жылы барлық тиісті талаптарға сәйкес Үлкен Шаған мұнай айдайтын станциясы жұмысына енгізілді. 2006 жылы пеш толықтай күрделі жөндеуден өтті. Пеште ГКВР типтегі 12 қыздырғыш бар, ол магистралды мұнай құбырының талаптарына сәйкес келетін 600 м<sup>3</sup>/сағ жоғары өнімділікті қамтамасыз етеді (кесте). Қыздырғыш отынның екі түрімен жұмыс істей алады (отын қорының түрі және пайдаланылу мүмкіндігі ескеріледі): газ тәрізді (газ) және сұйық (мұнай/мазут).

Г9ПО2В пешінің негізгі техникалық параметрлері

Параметрлер	Өлшем бірліктері	Мәні
Өнімділік	м <sup>3</sup> /сағ	600
Қуат	МВт (млн./ккал/сағ.)	9,3 (8)
Жұмыс қысымы	МПа (кгс/см <sup>2</sup> ) бар	6,4 (64) 62,7 дейін
Мұнайдың пешке кірердегі температурасы	К (С°)	Техникалық картаға сәйкес
Мұнайдың пештен шығардағы температурасы	К (С°)	
Қыздырубеті	м <sup>2</sup>	406
Қыздырубетінің температурасы	К (С°)	(1063) 790
Түтін газдарының мұржаға кірердегі температурасы	К (С°)	(763) 490
ГКВР типіндегі бүріккіш (шілтер) саны	дана	12

Г9ПО2В – биіктігі 25 метр жылыту пеші, өте қуатты «қара танк», шамамен жылына 4,5 трлн. тонна тасымалданатын мұнайды айдайды және нәтижесінде жылдың қысқы маусымында технологиялық тұрғыдан ең қажетті қондырғы болып табылады.

Алайда, бүгінгі күні бұл прототиптің келесі кемшіліктері бар:

– дизель отынына батырылған, асбест сымынан жасалған алауды қолдана отырып, зауыттық ГКВР қыздырғыштарын қолмен жағу қауіпті болып табылады;

– қолмен басқару элементтерін қамтитын толық емес автоматтандырылған пеш жүйесі (клапандар, 12 қыздырғыш, қақпа клапандары және т.б.) [3].

Г9ПО2В негізгі пештерінен басқа (2 дана), Үлкен Шаған мұнай айдайтын станцияда БТП-10, БТП-10-Э және ТБП-10 тәжірибелік модельдерінің қосалқы пештері жұмыс істейді.

БТП-10-Э – бұл БТП-10 жылыту пешінің жетілдірілген, толығымен автоматтандырылған аналогы. Пеште 4 автоматтандырылған қыздырғыш бар, электромагниттік қозғағыштармен жабдықталған, автоматтандыру жүйесі жылу алмасу камерасындағы жанудың және газдың шоғырлануының ең жақсы толықтығын қамтамасыз ете отырып, газ бен ауаның қатынасын қосымша бақылауға мүмкіндік береді. Көрсетілген аналог пештің құрылымына байланысты келесі кемшіліктерге ие:

– жылу алмасу тиімділігінің төмендеуі (пештің сәулелі және конвективті аймақтарына бөлінудің болмауы);

– ПӘК-тің төмен болуы (төмен өнімділігі 416,6 м<sup>3</sup>/сағ., өйткені оның тек 4 қыздырғышы бар);

– отынның тек бір түрін – табиғи газды пайдалану.

ТБП-10 жылыту пеші – 2008 жылдан бастап блоктық нұсқасында жұмыс істеп келе жатқан БТП-10-Э пешінің ұқсас типі, сонымен қатар жылытуға арналған 4 қыздырғышы бар. Жоғарыда қарастырылған Г9ПО2В пешімен салыстырмалы айырмашылықтары:

– нысанда көбірек автоматика бар, ол, әрине, бүкіл процесті жақсартады;

– жылыту пешінде ең алдымен қондырғының қауіпсіздігін арттыратын ұшқыш қыздырғыштар бар;

– мұнайды екінші жылыту үшін түтін газдары қолданылады.

Үлкен Шаған мұнай айдайтын станциясында тасымалданатын мұнайдың жоғары тұтқырлы және тез қатуқасиеттерін, пештердің барлық артықшылықтары мен кемшіліктерін ескере отырып, талдау көрсеткендей, қыста мұнайды жылытудың ең оңтайлы және мінсіз тәсілі – ұзақ қызмет ету мерзіміне қарамастан Г9ПО2В пешінде қыздыру. Пеш жоғары өнімділікке, жоғары қуатқа, пештің қысқа қанықтылығына ие, бірақ қазіргі пештердің прототиптерімен салыстырғанда оның бірқатар кемшіліктері бар. Осыған байланысты сарапшылар әртүрлі тәсілдер мен практикалық шараларды ұсынады: қосымша автоматтандыру және оттан қорғайтын құрылғыны қолдану арқылы қыздырғыштарды автоматты түрде тұтату.

Оттан қорғайтын құрылғыны іске қосу үшін қосымша пилоттық және электр желісін өткізу, трансформаторлар орнату, жалынға қарсы релелік датчиктер және басқа шараларды жүргізу қажет. Кіріс және шығыс параметрлерін берілген деңгейде ұстап тұру үшін екі желдеткіштегі, мұржадағы клапандарды автоматтандыру қажет (демек, электрқозғалтқыштарды, датчиктерді, газ анализаторларын және т.б. орнату керек).

Мұның бәрі қосымша шығындарды талап етеді, бірақ пештің тиімділігін арттырып, келесілерге қол жеткізеді:

– ПӘК-ін арттыру;

– қызметтердің қорғанысы мен қауіпсіздігін жақсарту;

– күрделілікті азайту және пешке техникалық қызмет көрсетуді жеңілдету;

– қоршаған ортаға зиянды газдар деңгейін төмендету;

– экономикалық тұрғыдан отыншығынын азайту.

Г9ПО2В пешіндегі мұнайды қыздыру технологиялық процесті басқарудың автоматтандырылған жүйесі жабдықтың жұмыс режимін оңтайландыруға, жабдықтың жұмыс істеу деңгейінің жоғарылауына, жабдықтың жұмыс тиімділігінің жоғарылауына, негізгі жабдықтың сенімділігі мен беріктігінің артуына, психофизикалық жүктеменің төмендеуіне және жұмысшылардың қате әрекеттерінің ықтималдығына әкеледі [4].

**Тұжырым.** Осылайша, Үлкен Шаған МАС-ғы қыздыру пештерінің құрылымы мен конструкцияларын талдау және автоматтандырылған тұтану құрылғылары, бақылау жүйесі (қысым, температура, ағымды бақылау датчиктері, газ анализаторлары) бар пештердің артықшылықтары Г9ПО2В қыздыру пешін жетілдіру мүмкін болатындығын көрсетті. Бұл жетілдіру функционалдылықты барынша қолданумен, қауіпсіздікті ескере отырып, сапаны толық бақылайтын кешенді шешімге әкеледі.

#### ӘДЕБИЕТ

[1] Васильев Г.Г. Трубопроводной транспорт нефти / Г.Г. Васильев [и др.] / Под ред. С.М. Вайнштока. Учебник для вузов. – М.: ООО «НедраБизнесцентр», 2002. – Т. 1. – С. 237-240.

[2] (19) KZ (13) A4 (11) 25894, (51) F 27 B 1/10. Печь подогрева нефти для магистрального нефтепровода / А.Г. Пирогов, Е.Л. Андрияшкевич (РК). – № 2011/1075.1; заявлено 18.10.2011; опубл. 16.07.2012. Бюл. № 7.

[3] Правила технической эксплуатации магистрального «горячего» нефтепровода Узень-Атырау-Самара: РД 39-026-02: Утвержд. М-вом энергетики РК 21.05.02. – Астана: ЗАО КазТрансОйл, 2003. – 576 с.

[4] Волков Д.А. Автоматизация процесса подогрева нефти в печи трубчатой блочной ПТВ-10-Э // Молодежь и наука. – 2012. – С. 1-4.

#### REFERENCES

[1] G.G. Truboprovodnoj transport нефти / G.G. Vasil'ev[i dr.] / Pod redakcijej S.M. Vajnshtoka. Uchebnik dlja VUZov. M.: ООО «NedraBiznescentr», 2002. Vol. 1. P. 237-240.

[2] (19) KZ (13) A4 (11) 25894, (51) F 27 B 1/10. Pech' podogreva нефти dlja magistral'nogo nefteprovoda/ A.G. Pirogov, E.L. Andrijushkevich (RK). № 2011/1075.1; zajavleno 18.10.2011; opubl. 16.07.2012. Bjul. № 7.

[3] Pravila tehničeskoj jekspluatacii magistral'nogo «gorjachego» nefteprovoda Uzen'-Atyrau-Samara: RD 39-026-02: Utverzhd. M-vom jenergetiki RK 21.05.02. Astana: ЗАО KazTransOjl, 2003. 576 p.

[4] Volkov D.A. Avtomatizacija processa podogreva нефти v pechi trubchatoj blochnoj PTV-10-Je // Molodezh' i nauka. 2012. P. 1-4.

#### Резюме

*А. Г. Абдрахманова, С. С. Сатаева*

#### УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАБОТЫ ТРУБЧАТЫХ ПЕЧЕЙ АО «КазТрансОйл»

В статье приведены результаты анализа работы и состояния трубчатых печей подогрева нефти на магистральном нефтепроводе. Для устойчивого развития Казахстана совершенствование обогревательных систем печей и трубопроводов для транспортировки нефти является одной из важных производственных задач. Трубчатые печи широко используются в нефтепереработке и нефтехимии при перегонке нефти и нефтепродуктов, при переработке мазута, каталитическом и термическом крекингах, риформинге, гидроочистке и др. В рассматриваемом случае для печи

подогрева нефти Г9ПО2В магистрального нефтепровода рассмотрена возможность модернизации системы автоматизации и установки запально-защитного устройства, повышения КПД, безопасности, понижения трудоемкости и упрощения обслуживания печи, понижения уровня экологически вредных газов, а также понижения расхода топлива как основного экономического показателя.

**Ключевые слова:** нефть, печь подогрева, горелка, автоматизация.

### Summary

*A. G. Abdrahmanova, S. S. Satayeva*

#### IMPROVEMENT OF WORK OF TUBULAR FURNACES “KazTransOil” JSC

The article presents the results of the analysis of the operation and condition of tubular oil heating furnaces in the main oil pipeline. For the sustainable development of Kazakhstan, improving the heating systems of furnaces and pipelines for oil transportation is one of the important production tasks. Tube furnaces are widely used in oil refining and petrochemistry in the distillation of oil and oil products, in oil refining, catalytic and thermal cracking, reforming, hydrotreating, etc. , increasing efficiency, safety, reducing labor intensity and simplifying furnace maintenance, lowering the level of environmentally harmful gases, as well as lowering fuel gathering as the main economic indicator.

**Key words:** oil, heating furnace, burner, automation.

K. S. SMAILOVA, G. E. AZIMBAEVA

Kazakh National Women's teacher training University, Almaty, Republic of Kazakhstan

## DANDELION PLANT ABOVE GROUND PART OF THE RESEARCH ON THE STRUCTURE, COMPOSITION AND DISTRIBUTION OF PECTIN

**Abstract.** This article describes the amount of pectin in dandelion plants. The composition of pectin, the degree of elimination, the size and structure were proven microanalysis physico-chemical methods, also, the functional groups of pectin substances were determined using a quantitative method. The isolated pectin substances were prescribed with a KBr tablet in the IR spectrum of the Impact 410 "Nicolet" brand in the 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  zone.

The composition and structure of pectin substances separated from the ground part of the garden vegetation were identified in  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy and elemental analysis methods.

**Key words:** dandelion plant, biologically active substance, pectin of substances, Infrared spectroscopy, Nuclear magnetic resonance

**Introduction.** Nature is rich in a wide variety of plants, aroma and refreshing and gave the new power of the person. Further development of the production of medicinal preparations on the basis of the raw materials from the plant will be carried out, namely: production of essential oils, without going into modern technologies of medicines; carbonic acid extracts; production of cryosaurs is impossible. Fruit Tree (*Taraxacum*) is a plant that grows one or two year old grass seedlings, sometimes referred to as the seedlings family. There are 59 species in Kazakhstan, 23 of which are rare plants. The most common are medicinal herbs (*Taraxacum officinale*), roasted peanut (*Taraxacum koksagnuz*). They grow in meadows, on the edge of the road, in shallow grass, in the foothills. Biologically active substances of medicinal herbs have gallbladder, diuretic, spasmolytic, abdominal, sputum, calming, sleeping, and urinary properties [1, 2]. The recently published article provides information on health, blood sugar levels and hepatitis B activity as well as its safety, such as antioxidant activity in the garden, anti-inflammatory activity [3].

From the earliest times, the herb of plants (*Taraxacum officinale* L) – is a source of vitamins, minerals, nutrients, and also sources that have a positive effect on various complicated diseases. The purpose of this overview is to demonstrate the diversity of gardening products that help prevent or reduce the risk of developing a number of diseases, including cancer, obesity, hepatitis, arthritis and cardiovascular disease.

Plant with such importance is rich in pectinic substances.

Pectin is a group of organic compounds that are carbohydrates. It is rich in fruit and berries. If it is heated with sugar and fruit acids it becomes a network. Used in confectionery production [4].

In pharmaceutical and food industry, matter is very popular and its benefits last for a long time. In pharmacology, pectin is used to produce physiologically active substances that have beneficial effects on the human body, so privileges are unquestionable, which is confirmed by many statements. Another benefit of pectin is the ability to normalize the gastric mucosa, improve microflora of the intestine, and create favorable conditions for increasing beneficial microorganisms in the human body.

This important biological active substance is separated from pectinic plants and research is underway.

According to the literature, information about the pectin separated from the roots of the medicinal herb collected from the village of Urmash in the Republic of Bashkortostan of the Russian Federation.

Non-traditional raw materials *Arctium lappa* L. and *Taraxacum officinale* Wigg pectin polysaccharides from the fertilizer were obtained, the substance was studied by physico-chemical methods. Indications: gelatin ability, carbazole reactions in uronide, degree of etherification, composition of free carbon groups [5].

From the Irkutsk region of Irkutsk region of Russia, the roots of the herbaceous plant found in June were researched. The result of this research is that the amount of water-soluble pectin is relatively high [6, 7].

**The purpose of the study:** The research distribution pectin surface portion culture dandelion and composition, structure.

**Research methods:** The *Taraxacum* plants moisture and ash content of the herbaceous vegetation were determined by gravimetric method [8], extruding by extraction method [8] and pectinic substance by titymetric method [9]. Melting temperature was determined by the "Boetius" electron heater [10]. The microanalysis content of pectin-derived products from the herbaceous plant is determined by the JSM-6510LA vacuum electron microscope at the JEOL (Japan) company [11]. IR-Fourier spectrometer for detection of the galacturic acid construction formula of the IR was recorded by the KBr tablets in the 400-4000 cm<sup>-1</sup> region of the Impact 410 "Nicolet" IR spectrum, NMR [12].

## DISCUSSION OF RESEARCH RESULTS

**The object of the research:** Grassy vegetation of the Almaly region dandelion, which is harvested in spring and autumn of 2018-2019 in Almaty city (flower, leaf).

According to table 1, the raw material moisture content and the ash content do not go far beyond the pharmacokopic standard. Dandelion extract water, the size of the alcohol is approximate. Extractivity in water and 90% ethyl alcohol in 2 hours. Extractiveness in water is effective and cheap. The value of pH-value of the leaf saplings in aqueous and spritic solution indicates a weak acid medium. Well, dandelion flower shows the value of the pH-neutral environment. As for pectinic substance, there is a high content of water-insoluble pectin (45.45% in leaf and 25.09% in class).

Table 1 – The chemical composition of the part of the Dandelion

№	Raw material name	Humidity, %	Ash content, %	Escitivity, %		pH		Pectinic substance, %	
				in the water	in the alcohol 90%	in the water %	in the alcohol %	water-soluble	insoluble in water
1	Dandelion leaf	12,00	15,45	34,63	35,50	6,57	6,88	18,06	45,45
2	Dandelion flower	13,56	12,00	35,90	34,50	7,07	6,86	18,50	25,09

**Dandelionplantseparated from the earth's surfaceproof of pectinous substance.** Physical properties of the dandelion plant pectin odorless, white-gray powder. Humidity, ash content was determined by a gravimetric method. Given the amount of pectin humidity is 12.6%, ash content of 2.5%.

Table 2 – Degreeof etherification of pectin

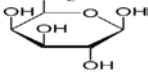
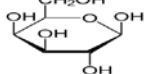
Pectin	Volume of the Trial, ml		Degreeof etherification, %
	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	
Leaf	23,2	1,9	8,23±0,3
Flower	22,7	1,9	7,85±0,4

**Pectin substances functional groups determine the numerical methods.** Determination of the total carboxyl groups in the functional groups of pectinic substances by the tithymmetric method as well as the determination of methoxy groups

Table 3 – Size of functional groups of pectinic substances

N	Raw materials	K <sub>c</sub> %	K <sub>M</sub> %	K <sub>0</sub> %	λ (esterification)	CH <sub>3</sub> O %
1	Leaf	13,05	9,04	22,09	8,23	6,23
2	Flower	12,15	6,65	18,8	7,85	4,59

Table 4 – The amount allocated for the dandelion plant pectin microanalysis

Raw materials	Melt temp <sup>o</sup> C	Calculated, %		Gross formula	It has been found, %		Cost, %
		C	H		C	H	
Leaf	165			$C_6H_{10}O_7$ 	48,76	6,23	10,5
		46,36	5,26				
Flower	170	47,56	6,13	$C_6H_{10}O_7$ 	49,31	6,89	8,6

Pectin is divided into dandelion plant product formula  $C_6H_{10}O_7$ . This is a galactoric acid of the polysaccharide group. Brown color crystal. Melting point  $170^{\circ}C, 165^{\circ}C$ .

If we analyze the IR spectrum of the subdivided pectinic substance: the valence band of  $3183\text{ cm}^{-1}$ ,  $2988\text{ cm}^{-1}$ ,  $2873\text{ cm}^{-1}$  –OH, the valence oscillation of the  $1426\text{ cm}^{-1}$  –C group, the valence oscillation of  $1008\text{ cm}^{-1}$  –OH and the  $2310\text{ cm}^{-1}$  shows the valentine oscillations of the –COH group

Analysis of IR spectroscopy of a pectin substance isolated from flowers of Dandelion shows a valence bond of  $2864\text{ cm}^{-1}$ ,  $2310\text{ cm}^{-1}$  –ten groups, a valence bond of  $1311\text{ cm}^{-1}$  –CH, a valence bond of  $1008\text{ cm}^{-1}$  –COOH, and a valence bond of  $2310\text{ cm}^{-1}$  – COH [12].

**Dandelion plants from the land-based part of the pectin product  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectrum.** The analysis was recorded on the JNN-ESA 400 spectrographometer of the Jeol company. The protons of the methoxy group are characterized in the range of 1.5-2.8 m. In addition, pectin contains 2-ramnopyronosis residue, methyl group, which shows a strong area in resonance line 1-1.4 m.d. High intensity signals correspond to the pyranose proton signal of 3-5.5 m. At the same time, the resonance line of aromatic hydrocarbons is observed in 6,7-7,5 mph. It is found in plant tissue and some seaweed in surface tissues. Pectinic acid derived from D-galacturonic acid residues to pectinic substances, linked to long chains with  $\alpha$ -1,4-glycoside bonds (the basis of all pectinic substances).

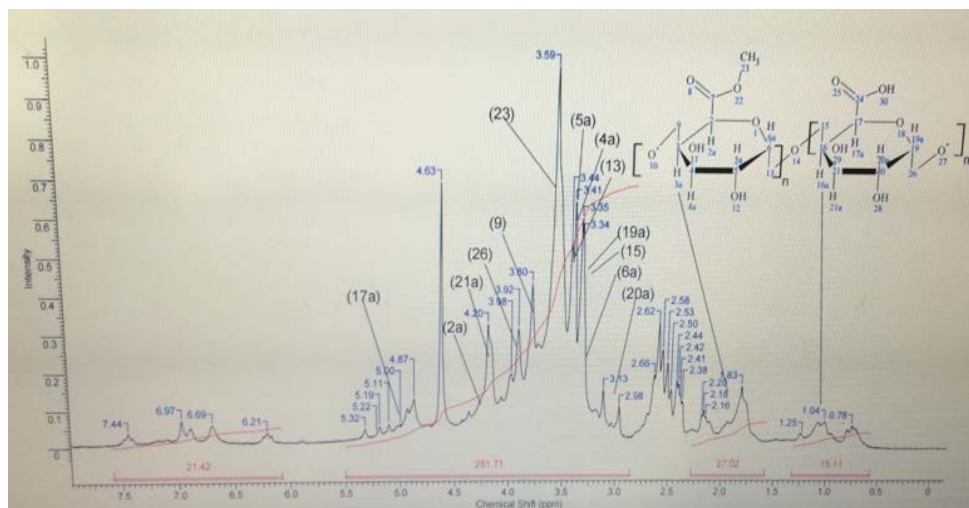
The intensity of the area signal corresponding to the percentage of methyl and methoxy groups can be found.

$$q(X) = \frac{I(X)}{I(\text{general})} I(X)$$
 - the mean value of the integral intensity of the corresponding region. The results of the research -kestede and figures [12].

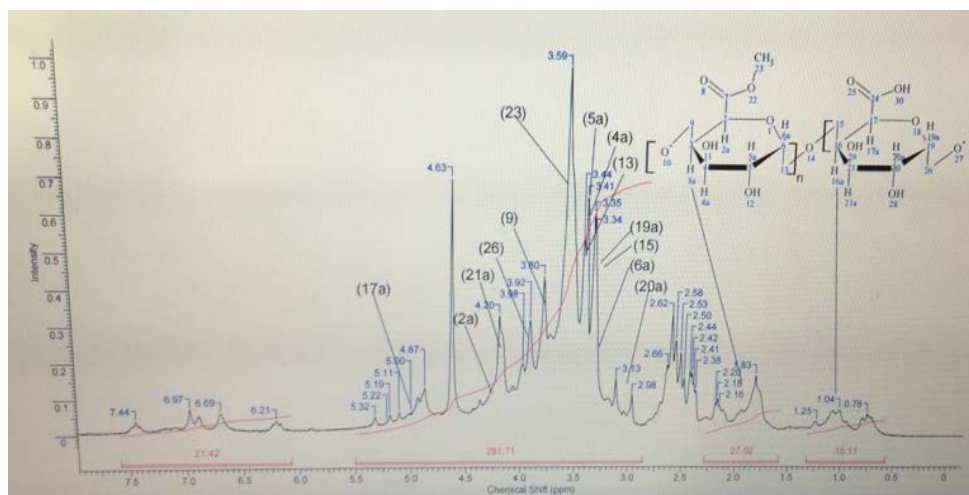
Table 4 – Dandelion plant is divided into the amount of pectin substances in the analysis of the functional groups

Group	Amount, %	
	pectin isolated dandelion plants flowers	pectin isolated dandelion plants leafs
CH <sub>3</sub>	4,39	1,59
OCH <sub>3</sub>	5,97	7,03
$\nu(\text{CH}_3): \nu(\text{OCH}_3)$	1:1	1:4





Picture 1 – Pectinic substance isolated from the leaf stem <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectrum



Picture 2 – Pectinic substance isolated from the flowers stem <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectrum

**Conclusion.** The leaves of the dandelion plant (flower) pectin was separated from the substance, composition, structure identified. Physical properties of the dandelion plant pectin odorless, white-gray powder. Humidity, ash content was determined by gravimetric method. The moisture content of pectin is 12.6%, ash content of 2.5%.

The degree of etherification of the pectin from the dandelion leaf is  $-8.23 \pm 0.3$  and flower  $-7.85 \pm 0.4$ . Pectin is divided into dandelion plant product formula  $C_6H_{10}O_7$ . This is a galactoric acid of the polysaccharide group. Brown color crystal. Melting point 170 °C, 165 °C. Dandelion leaves, the amount of pectin substances, 8.6 and 10.5%, and a bouquet.

REFERENCES

- [1] Donchenko L.V. Dandelion Drugs. *Thoraxacum officinale*. M.: Higher school, 2004. 496 p.
- [2] Subhanbordin Herbal remedies. Almaty: Source, 1968. 90 p.
- [3] Chun Hu Journal of Chinese Herbal Medicine. October 2018. Vol. 10, Exit 4. P. 353-361.
- [4] Sectoral scientific explanatory dictionary of terms of the Kazakh language: K54 Public catering. Almaty: "Maktab" publishing house, 2007. 232 p. ISBN 9965-36-414-1.
- [5] Nikitina V.S., Gaynano L.T., Abdullin M.I., Bespalova A.A. // M.: The Journal of Chemistry of the Racial Plumbers. No. 2-2-21-26.
- [6] Tigheseva N.P., Kanitskaya L.V., Evstafieva S.N., Ushakov I.A. // Fundamental research. 2013. № 10 (part 6). P. 1243-1247.
- [7] Tiguntseva N.P., Kanitskaya L.V., Evstafieva S.N., Ushakov I.A. // Journal of research. Applied chemistry and biotechnology. 2014. № 4(9). P. 61-68.
- [8] Grinkevich N.I., Safronich L.N. Chemicechnical analysis of pharmaceutical formulations. M.: Hight school, 1983. P. 170-174.
- [9] Ermakova A.I. Methods of biochemical research. L.: Colos, 1972. P. 174-180.
- [10] GOST 18995.4-73 Product of chemicals organic. The temperature of the airflow temperature is calculated.
- [11] Yastremskiy D.A., Chepur P.B. TN optimized microstructure stabilization cellulosis-bumping doctors "ARMIDON" with rasovom electronic-scanner microsoft JSM-6510LV // Journal Fundamental Research. 2016. № 9 (part 1). P. 96-101.
- [12] Kazitsyna A. Applied UF-, IR- and NMR-spectroscopy in organic chemistry / L.A. Kazitsyna, NB The Kupletskaya. M., 1971. 264 p.

Резюме

*К. С. Смаилова, Г. Е. Азимбаева*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ,  
СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕКТИНА  
В НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ОДУВАНЧИКА

В статье описывается количество пектина в растениях одуванчика. Состав пектина, степень элиминации, размеры и структура были подтверждены микроанализом физико-химическими методами, также количественным методом определены функциональные группы пектиновых веществ. Выделенные пектиновые вещества выписаны таблеткой KBr в ИК-спектре марки Impact 410 «Nicolet» в зоне 400–4000 см<sup>-1</sup>.

Состав и строение пектиновых веществ, отделенных от наземной части одуванчика, идентифицированы в спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C и методами элементного анализа.

**Ключевые слова:** растение одуванчик, биологически активное вещество, пектин, инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс.

---

---

**Резюме**

*К. С. Смаилова, Г. Е. Азимбаева*

**ЖЕРБЕТІ НЕГІЗГІ БӨЛІГІНДЕГІ ПЕКТИННІҢ ҚҰРЫЛЫМЫН,  
ҚҰРАМЫН ЖӘНЕ БӨЛІГІН ЗЕРДЕЛЕУ**

Мақалада тозғанақ өсімдігінің құрамындағы пектин мөлшері келтірілген. Бөлініп алынған пектиннің құрылысы, өлшемі, элемирлену дәрежесі физика-химиялық, микроанализдік әдістермен дәлелденді, сондай-ақ пектинді заттардың функционалдық топтары сандық әдіспен анықталды. Бөлініп алынған пектинді заттар ИҚ-Фурье спектрометр Iprast 410 «Nicolet» маркалы ИҚ-спектрінде  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  аймағында КВг таблеткасымен жазылды.

Тозғанақ өсімдігінің жер үсті бөлігінен бөлінген пектинді заттардың құрамы мен құрылысы  $^1\text{H}$  және  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопиясында және элементтік анализ әдістерімен идентификацияланды.

**Түйін сөздер:** тозғанақ, биологиялық белсенді зат, пектин, инфрақызыл спектроскопия, ядролық магниттік резонанс.

## МАЗМҰНЫ

<i>Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Садықов Қ.А., Қалмұратова К.М.</i>	
Ионалмастырғыш полимерлерді лабораторияда алу жолдары.....	6
<i>Жүсіпбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Қайынбаева Р.А., Сұлтанбаева Г.Ш.,</i>	
<i>Агатаева А.А.</i> Мұнай қалдықтарын залалсыздандыру және кәдеге жарату әдістері.....	15
<i>Өмірзақова М.Б., Доненов Б.К., Сариева Р.Б., Қайнарбаева Ю.Н., Қартай А.М.</i>	
Спирулина майы негізінде биологиялық ыдырайтын беттік активті заттарды өндіру.....	31
<i>Малмакова А.Е., Бактыбаева Л.К., Пралиев К.Д., Ю В.К.</i> 3-(3-Этоксипропил)-7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]но-нан-9-он О-бензоилоксимінің β-циклодекстринмен комплексінің лейкопозстимулирлеуші және иммуностимулирлеуші қасиеттері.....	38
<i>Смайлов Б.М., Бейсенбаев О.К., Тлеуов А.С., Закиров Б.С.</i> Леңгір көмір кен қалдықтары негізінде полимерқұрамдас микротыңайтқыш алудың технологиясы.....	48
<i>Жұмаділов Т.Қ., Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Кондауров Р.Г.,</i>	
<i>Иманғазы А.М., Суберляк О.В.</i> Полиметаакрил қышқыл мен поли-4-винилпиридин интергельдік жүйесімен неодимді бөлудің ерекшеліктері.....	54
<i>Кадирбеков К.А., Молдабаев М., Кадирбеков А.К., Иманбеков Қ.И., Батырбаева А., Жеңісбек А.</i> Жоғары парафинді мұнай шикізатын ұзын тізбекті альфа-олефиндерге қайта өңдеу кезінде табиғи цеолиттің каталитикалық белсенділігіне түрлендіретін қышқылдар табиғатының әсері.....	62
<i>Солиев Л., Жұмаев М.Т.</i> $\text{NA,CA/SO}_4$ , $\text{CO}_3$ , $\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ жүйелерінің 25 <sup>0</sup> С фазалық комплексі.....	72
<i>Ұсманов С., Омарова Г.Т., Байбацаева Ш., Рамазанова Э.Н., Толқын Б.,</i>	
<i>Махмұдов Р.У., Ұсманов Х.С.</i> Жаңа органоминаралды тыңайтқыштарды қолданудың агрохимиялық және экономикалық көрсеткіштері.....	83
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Кадирбеков Қ.А., Курмақызы Р.</i>	
β- және γ-пиколиндердің тотығу аммонолизінің ванадий-титан оксидтік катализаторын модификациялау туралы.....	92
<i>Джемалединова И.М., Бегенова Б.Е.</i> Биологиялық препараттардың әсерінен дәнді-бұршақты қоспалар өсімдіктерінің химиялық құрамының өзгеруі.....	101
<i>Смаилова К.С., Азимбаева Г.Е.</i> <i>Taraxacum kok-saghyz</i> Rodin өсімдігі – биоактивті заттар қоры.....	108
<i>Даулетбаков А.А., Белянкова Е.О., Золотарева Д.С., Ю В.К., Зазыбин А.Г.</i>	
Тримекаин негізінде иондық қосылыстарды классикалық және балама жолдар арқылы синтездеу.....	115
<i>Қонысбаев С.Р., Восмеригов А.В., Каримова Д.Б., Восмеригова Л.Н.,</i>	
<i>Восмеригов А.А., Айтжан А.Т., Әшімова Е.Д.</i> Н-бутанның жоғары температурада стационарлық режимде $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ катализаторларында айналуы.....	125
<i>Әбдікерім М.С., Азимбаева Г.Е.</i> <i>Arctium lappa</i> өсімдігінің жерүсті бөлігінен полисахаридтерді бөлу және химиялық зерттеу.....	137
<i>Қайырбеков Ж., Джелдыбаева И.М., Қайролла С., Қайыржанова К.</i> Ауыр мұнай қалдықтары мен Кендірлік кен орнының тақтатасын термиялық қайта өңдеу.....	146
<i>Сычева Е.С., Әнуарбекова И.Н., Мұқанова М.С., Сейілханов Т.М.</i>	
1-метил-4-(3-(нафтил-1-окси)проп-1-инил)пиперидин-4-олдың сульфатты арабиногалактанмен супрамолекулалық қосылысы.....	153

---

---

<i>Жубанов Ә.Ә., Тәліпова Қ.М., Кожабеков С.С. <math>\alpha</math>-олефиндер мен малеин ангидридiнiң негiзiндегi парафиндi мұнайларға арналған депрессорлық қоспаларды зерттеу және синтездеу.....</i>	160
<i>Есимканова У.М., Матаев М.М., Алехина М.Б., Копбаева М.П., Березовский А.В.</i>	
Скандий мен қоспаларды бөлу десорбциясы.....	169
<i>Қайырбеков Ж.Қ., Сүймбаева С.М., Желдыбаева И.М. Көмiр дистилляттарын гидробайыту үрдiсiнде жылу эффектiсiн анықтау.....</i>	183
<i>Матаев М.М., Есимканова У.М., Алехина М.Б., Копбаева М.П., Березовский А.В., Кумарбекова А.Т. Скандийдi мультикомпоненттiк құрамды ерiтiндiден бөлiп алуға сорбент таңдау.....</i>	189
<i>Досжанова К.А., Қуандықова А.Б., Мырзахметова Н.О., Кiшiбаев К.О.</i>	
Пудовик реакциясы жағдайында жаңа $\alpha$ -аминофосфонаттардың синтезi.....	198
<i>Камысбаева А.К., Азимбаева Г.Е., Кiшiбаев К.О. ASTERACEAE тұқымдасына жататын өсiмдiктердiң инулин және пектiндi заттарын анықтау.....</i>	205
<i>Абдрахманова А.Г., Сатаева С.С. АҚ «КазТрансОйл» құбырлы пештерiнiң жұмысын жетiлдiру.....</i>	214
<i>Смаилова К.С., Азимбаева Г.Е. Жербегi негiзгi бөлiгiндегi пектiннiң құрылымын, құрамын және бөлiгiн зерделеу.....</i>	221

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Садыков К.А., Калмуратова К.М.</i> Лабораторные методы получения ионообменных полимеров.....	6
<i>Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Кайынбаева Р.А., Султанбаева Г.Ш., Агатаева А.А.</i> Методы обезвреживания и утилизации нефтешламов.....	15
<i>Умерзакова М.Б., Доненов Б.К., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н., Картай А.М.</i> Получение биоразлагаемых ПАВ на основе масла спирулины.....	31
<i>Малмакова А.Е., Бактыбаева Л.К., Пралие К.Д., Ю В.К.</i> Лейкопоэз- и иммуно- стимулирующее свойство комплекса О-бензоилоксима 3-(3-этоксипропил)- 7-[2-(пиперазин-1-ил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она с $\beta$ -циклодекстрином.....	38
<i>Смайлов Б.М., Бейсенбаев О.К., Тлеуов А.С., Закиров Б.С.</i> Технология получения полимерсодержащих микроудобрений на основе угольного отхода из Ленгерского месторождения.....	48
<i>Джумадилов Т.К., Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Кондауров Р.Г., Имангазы А.М., Суберляк О.В.</i> Особенности извлечения неодима интергелевой системой на основе гидрогелей полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина.....	54
<i>Кадирбеков К.А., Молдабаев М., Кадирбеков А.К., Иманбеков К.И., Жеңісбек А., Батырбаева А.</i> Влияние природы модифицирующих кислот на каталитическую активность природного цеолита при переработке высокопарафинистого нефтяного сырья в длинноцепочные альфа-олефины.....	62
<i>Солиев Л., Жумаев М.Т.</i> Фазовый комплекс системы Na,Ca//SO <sub>4</sub> ,CO <sub>3</sub> ,HCO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O при 25°C.....	72
<i>Усманов С., Омарова Г.Т., Байбацаева Ш., Рамазанова Э.Н., Толкын Б., Махмудов Р.У., Усманов Х.С.</i> Агрохимические и экономические показатели применения нового органоминерального удобрения.....	83
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Кадирбеков К.А., Курмакызы Р.</i> О модифицировании ванадий-титаноксидного катализатора окислительного аммонолиза $\beta$ - и $\gamma$ -пиколинов.....	92
<i>Джемалединова И.М., Бегенова Б.Е.</i> Изменение химического состава растений злаково-бобовых смесей под действием биологических препаратов.....	101
<i>Смаилова К.С., Азимбаева Г.Е.</i> Содержание биоактивных веществ в растениях <i>Taraxacum kok-saghyz rodin</i> .....	108
<i>Даулетбаков А.А., Белянкова Е.О., Золотарева Д.С., Ю В.К., Зызыбин А.Г.</i> Синтез ионных соединений на основе тримеканна в классических условиях с использованием альтернативных методов.....	115
<i>Конуспаев С.Р., Восмеригов А.В., Каримова Д.Б., Восмеригова Л.Н., Восмеригов А.А., Айтжан А.Т., Ашимова Е.Д.</i> Высокотемпературные превращения н-бутана на катализаторах Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh/SiO <sub>2</sub> в стационарном режиме.....	125
<i>Әбдікерім М.С., Азимбаева Г.Е.</i> Химическое исследование и выделение полисахаридов из наземной части растения <i>Arctium lappa</i> .....	137
<i>Каирбеков Ж., Джелдыбаева И.М., Кайролла С., Кайыржанова К.</i> Термическая переработка сланцев и твердого нефтяного остатка Кендерлыкского месторождения.....	146
<i>Сычева Е.С., Әнуарбекова И.Н., Муканова М.С., Сейлханов Т.М.</i> Супрамолекулярный комплекс 1-метил-4-(3-(нафтил-1-окси)проп-1-инил)пиперидин-4-ола с сульфатированным арабиногалактаном.....	153

---

---

<i>Жубанов А.А., Талипова К.М., Кожабеков С.С.</i> Синтез и исследование депрессорной присадки для парафинистых нефтей на основе $\alpha$ -олефинов и малеинового ангидрида.....	160
<i>Матаев М.М., Есимканова У.М., Алехина М.Б., Копбаева М.П., Березовский А.В.</i>	
Раздельная десорбция скандия и примесей.....	169
<i>Каирбеков Ж.К., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М.</i> Определение тепловых эффектов гидрооблагораживания угольных дистиллятов.....	183
<i>Матаев М.М., Есимканова У.М., Алехина М.Б., Копбаева М.П., Березовский А.В., Кумарбекова А.Т.</i> Выбор сорбента для концентрирования скандия из растворов многокомпонентного состава.....	189
<i>Досжанова К.А., Куандыкова А.Б., Мырзахметова Н.О., Кишибаев К.О.</i>	
Синтез новых $\alpha$ -аминофосфонатов в условиях реакции пудовика.....	198
<i>Камысбаева А.К., Азимбаева Г.Е., Кишибаев К.О.</i> Определение инулина и пектиновых веществ в растениях семейства <i>ASTERACEAE</i> .....	205
<i>Абдрахманова А.Г., Сатаева С.С.</i> Усовершенствование работы трубчатых печей АО «КазТрансОйл».....	214
<i>Смаилова К.С., Азимбаева Г.Е.</i> Исследование структуры, состава и распределения пектина в надземной части одуванчика.....	221

CONTENTS

<i>Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Sadykov K.A., Kalmuratova K.M.</i> Laboratory methods of producing ion exchange polymers.....	6
<i>Jussipbekov W.Zh., Chernyakova R.M., Kayinbayeva R.A., Sultanbayeva G.Sh., Agatayeva A.A.</i> Methods of neutralization and disposal of oil sludges.....	15
<i>Umerzakov M.B., Donenov B.K., Sariyeva R.B., Kaynarbaeva J.N., Kartai A.M.</i> Production of biodegradable surfactants based on spirulina oil.....	31
<i>Malmakova A.Ye., Baktybayeva L.K., Praliyev K.D., Yu V.K.</i> Leukopoiesis- and immuno-stimulating properties of complex of O-benzoyloxime of 3-(3-ethoxypropyl)-7-[2-(piperazin-1-yl)ethyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one with $\beta$ -cyclodextrin.....	38
<i>Smailov B.M., Beisenbayev O.K., Tleuov A.S., Zakirov B.S.</i> Technology of obtaining polymer-containing microfertilizers based on coal waste from the Lenger deposit.....	48
<i>Jumadilov T.K., Malimbayeva Z.B., Saparbekova I.S., Kondaurov R.G., Imangazy A.M., Suberlyak O.V.</i> Features of neodymium extraction by an intergel system based on hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine.....	54
<i>Kadirbekov K.A., Moldabaev M., Kadirbekov A.K., Imanbekov K.I., Zheisibek A., Batyrbaeva A.</i> Influence of nature of modifying acids on the catalytic activity of natural zeolite in the processing of high-paraffin oil raw in long-chained elph-olefins.....	62
<i>Soliev L., Jumaev M.T.</i> Phase complex system Na,Ca//SO <sub>4</sub> ,CO <sub>3</sub> ,HCO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O at 25°C.....	72
<i>Usmanov S., Omarova G.T., Baibachshayeva Sh., Ramazanova E.N., Tolkin B., Makhmudov R.U., Usmanov H.S.</i> Agrochemical and economic indicators of application of a new organomineral fertilizer.....	83
<i>Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Kadirbekov K.A., Kurmakyzy R.</i> Oxidative ammonolysis of $\beta$ - and $\gamma$ -picoline on modified vanadium-titanium oxide catalysts.....	92
<i>Dzhemaledinova I.M., Begenova B.E.</i> Change of the chemical composition of plants of cereal-pas mixtures under the action of biological preparations.....	101
<i>Smailova K.S., Azimbayeva G.E.</i> Content of bioactive substances in plants <i>Taraxacum kok-saghyz</i> rodin.....	108
<i>Dauletbakov A.A., Belyankova Ye.O., Zolotareva D.S., Yu V.K., Zazybin A.G.</i> Synthesis of ionic compounds based on trimecaine in classical condition and using alternative methods.....	115
<i>Konuspaev S.R., Vosmerikov A.V., Karimova D.B., Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Aytzhan A.T., Ashimova E.D.</i> High temperature transformations of n-butane on the Rh/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh/SiO <sub>2</sub> catalysts in stationary mode.....	125
<i>Abdikerim M.S., Azimbaeva G.E.</i> Chemical research and isolation of polysaccharides from the ground part of the plant <i>Arctium lappa</i> .....	137
<i>Kairbekov Zh., Jeldybayeva I.M., Kairolla S., Kayrzhanova K.</i> Termal utilization of Kenderlyk field shales and solid oil residue.....	146
<i>Sycheva Ye.S., Anuarbekova I.N., Mukanova M.S., Seilkanov T.M.</i> Supramolecular complex of 1-methyl-4- (3-(naftyl-1-oxy) prop-1-ynyl)piperidin-4-ol with sulphated arabinogalactan.....	153
<i>Zhubanov A.A., Talipova K.M., Kozhabekov S.S.</i> Synthesis and research of depressive additives for waxy oils based on $\alpha$ -olefins and malein anhydride.....	160
<i>Yessimkanova U.M., Mataev M.M., Alekhina M.B., Kopbaeva M.P., Berezovskiy A.V.</i> Separate desorption of scandium and impurities.....	169



---

---

<i>Kairbekov Zh.K., Suimbayeva S.M., Jeldybayeva I.M.</i> Determination the thermal effects of hydrotreatment of coal distillates.....	183
<i>Mataev M.M., Yessimkanova U.M., Alekhina M.B., Kopbaeva M.P., Berezovskiy A.V., Kumarbekova A.T.</i> Selection of sorbent for scandium concentration from multicomponent solutions.....	189
<i>Doszhanova K.A., Kuandykova A.B., Myrzahmetova N.O., Kishibaev K.O.</i> Synthesis of new $\alpha$ -aminophosphonates under the conditions of the pudovik reaction.....	198
<i>Kamysbayeva A.K., Azimbayeva G.E., Kishibayev K.O.</i> Determination of inulin and pectin substances in plants belonging to the <i>ASTERACEAE</i> family.....	205
<i>Abdrahmanova A.G., Satayeva S.S.</i> Improvement of work of tubular furnaces “KazTransOil” JSC.....	214
<i>Smailova K.S., Azimbaeva G.E.</i> Dandelion plant above ground part of the research on the structure, composition and distribution of pectin.....	221

## Требования для оформления статей в журнале «ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

Научный журнал открытого доступа «Химический журнал Казахстана» издается ордена Трудового Красного Знамени Институтом химических наук имени А.Б. Бектурова с периодичностью 4 номера в год.

Цель Журнала – освещение новых научных результатов и идей, проблемных вопросов науки и техники, последних разработок и исследований по актуальным проблемам фундаментальных и прикладных исследований в области неорганической и органической химии, химии и технологии мономеров и высокомолекулярных соединений, ионного обмена, нефтехимии и нефтехимического синтеза, химии лекарственных веществ и физиологически активных соединений, химической экологии, химии удобрений и солей, физической химии для широкого круга специалистов. В Журнале публикуются научные статьи и обзоры ученых, докторантов, магистрантов, производственников, имеющие теоретическое и практическое значение.

Статьи, представленные в редакцию Журнала, должны удовлетворять следующим требованиям:

**Общие требования.** Редакционная коллегия принимает статьи, набранные в текстовом редакторе MS Word в электронном виде, а также на бумажном носителе, причем, последняя страница подписывается всеми авторами с проставлением даты.

Рисунки представляются с разрешением минимум 300 dpi, в формате \*.bmp, .tiff. Схемы, графики выполняются во встроенной программе MS Word или в MS Excel.

**Язык статьи.** Статьи принимаются на казахском, русском или английском языках, однако, в целях популяризации Журнала, редакционной коллегией приветствуется прием статей на английском языке.

**Параметры страницы.** Формат страницы: А4 (210x297 мм).

Поля: верхнее – 2 см, нижнее – 2 см, левое – 3 см, правое – 1,5 см. Расстановка переносов не допускается. Абзацный отступ – 1,0 см.

**УДК.** В начале статьи, в верхнем левом углу, указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК), соответствующий заявленной теме. Далее, после отступа строки, указываются инициалы и фамилии автора(-ов), еще через строку следуют названия организации(-й), в которой(-ых) работают авторы, название города и страны. Еще ниже, через строку указывается название статьи прописными буквами. Шрифт - полужирный.

**Аннотация.** Предоставляется на языке статьи (объем не менее 150 слов).

**Ключевые слова.** Слова и словосочетания (6-8), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи, представляются на языке статьи.

**Гарнитура.** Текст статьи набирается в гарнитуре Times New Roman, размер кегля 14 пт, межстрочный интервал - одинарный, форматирование - по ширине.

**Структура и объём статьи.** Структурирование статьи производится в соответствии с общепринятыми стандартами: "**Введение**" (должно включать в себя пояснение, в связи с чем проведено данное исследование, обзор актуальной литературы, обоснование выбора методологии исследований), "**Экспериментальная часть**" (описание проводимых исследований), "**Результаты и их обсуждение**"

(полученные в ходе исследования результаты), **"Выводы"** (касательно полученных результатов, в том числе соответствуют ли они ожиданиям или нет). Объем статьи, включая аннотацию и список литературы: от 6 до 10 страниц. Обзорные статьи могут быть до 20 страниц.

**Ссылки на использованные источники.** Ссылки на использованные источники приводятся после цитаты в квадратных скобках, с указанием порядкового номера источника цитирования, в соответствии с ГОСТ 7.1–2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления».

**Список литературы.** Располагается после текста статьи. Нумерация начинается с первого номера, предваряется словом «ЛИТЕРАТУРА» и оформляется в порядке упоминания или цитирования в тексте статьи. Рекомендуемое количество ссылок – не менее 20, в том числе не менее 50% – ссылки на международные источники (журналы, входящие в международные базы данных Clarivate Analytics, Scopus, Springer Nature). Далее в том же порядке приводится транслитерация списка. Под одним номером указывается только один источник. Список литературы должен быть представлен наиболее свежими и актуальными источниками.

**Резюме.** После списка литературы должны быть представлены резюме. К примеру, если статья написана на казахском языке, то на русском и английском языках даются резюме, состоящее из ФИО автора (-ов), названия, текста ( не менее 150 слов), ключевых слов, организации, где выполнялась работа.

**Сопроводительные документы, прилагаемые к статье.** К статье прилагаются сопроводительные документы (на казахском или русском языке):

1. Письмо-направление в редакционную коллегию Журнала от организации, в которой данное исследование выполнено.

2. Акт экспертизы.

3. Сведения об авторах: Фамилия, имя и отчество каждого автора с указанием ученой степени и ученого звания, служебные и домашние номера телефонов, домашние адреса с указанием почтового индекса, адрес электронной почты (в 2-х экземплярах).

4. Рецензия.

5. Научные учреждения, высшие учебные заведения, промышленные предприятия и каждый автор научной статьи представляют ксерокопию или сканверсию квитанции о **годовой подписке** на «Химический журнал Казахстана». (Подписной индекс в каталоге АО «КазПочта» или в дополнении к нему – 75 241). Без этого документа статьи не принимаются.

Материалы, не соответствующие указанным требованиям, возвращаются на доработку.

Решение о публикации статьи принимает редакционная коллегия Журнала.

Электронная версия представляется на электронном носителе либо отправляется по электронной почте: (ics\_rk@mail.ru, lena.yanevskaya47@mail.ru).

Датой принятия к печати считается дата поступления версии, удовлетворяющей всем требованиям Журнала. Очередность публикации устанавливается по дате принятия статьи к печати.

*Редакционная коллегия Журнала*

Редактор *Н. Ф. Федосенко*  
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

---

Подписано в печать 27.02.2020.  
Формат 70x100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. 14,75 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.

Типография ТОО «Luxe Media Group»  
г. Алматы, ул. Станиславского, 43