

Акционерное общество
«Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»

Международная научно-практическая конференция

**«Тенденции, перспективы и инновационные
подходы развития химической науки,
производства и образования в условиях
глобализации»**

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

3 ноября 2021 года

*Конференция посвящается
80-летию со дня рождения выдающегося казахстанского
ученого-интернационалиста – академика НАН РК
ЕРГОЖИНА ЕДИЛА ЕРГОЖАЕВИЧА*

Алматы, 2021



Международная научно-практическая конференция

**«Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития
химической науки, производства и образования в условиях
глобализации»,**

**посвященная 80-летию со дня рождения
выдающегося казахстанского
ученого-интернационалиста – академика НАН РК**

ЕРГОЖИНА ЕДИЛА ЕРГОЖАЕВИЧА

Бас редактор

«А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ бас директоры Фишер Д.Е.

Жауапты редактор

Химия ғылымдарының докторы, профессор Чалов Т.К.

Құрастырған:

Химия ғылымдарының кандидаты, ассоциацияланған профессор Хақимболатова К.Х.

Химия ғылымдарының кандидаты, ассоциацияланған профессор Ковригина Т.В.

ҚР ҰҒА академигі, қазақстандық көрнекті ғалым-интернационалист – Еділ Ерғожаұлы Ерғожиннің 80 жылдығына арналған «Жаһандану жағдайында химия ғылымының, өндірісінің және білімінің даму тенденциялары, болашағы мен инновациялық тәсілдері» Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының ғылыми еңбектер жинағы

ISBN

Главный редактор

Фишер Д.Е., Генеральный директор АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

Ответственный редактор

Доктор химических наук, профессор Чалов Т.К.

Составители:

Кандидат химических наук, ассоциированный профессор Хақимболатова К.Х.

Кандидат химических наук, ассоциированный профессор Ковригина Т.В.

Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции «Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития химической науки, производства и образования в условиях глобализации», посвященной 80-летию со дня рождения выдающегося казахстанского ученого-интернационалиста – академика НАН РК Едила Ерғожаевича Ерғожина

Chief Editor

Fischer D.E., General Director of JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences"

Responsible editor

Doctor of Chemistry, Professor Chalov T.K.

Compiled by:

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor Khakimbolatova K.Kh.

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor Kovrigina T.V.

Collection of scientific papers of the International scientific and practical conference "Trends, prospects and innovative approaches to the development of science, production and education in the context of globalization", dedicated to the 80th anniversary of the birth of the outstanding Kazakh scientist-internationalist – Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan Edil Ergozhaevich Ergozhin

ISBN

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

ЕДІЛ ЕРҒОЖАҰЛЫ ЕРҒОЖИН – 80 ЖАСТА!

Конференция қазақстандық көрнекті ғалым-интернационалист – ҚР ҰҒА академигі, химия ғылымдарының докторы, профессор, Қазақ КСР Ғылым саласындағы Мемлекеттік сыйлығының лауреаты, ҚР еңбек сіңірген ғылым қайраткері, «Платиналы Тарлан» халықаралық сыйлығының лауреаты, ҚР еңбек сіңірген өнертапқышы, «Парасат» орденінің иегері, полимерлі химия мен ион алмасу, мембраналық технологиялар саласындағы атақты ғалым - Ерғожин Еділ Ерғожаұлының 80 жылдығына арналған. Еділ Ерғожаұлының барлық саналы өмірі өз халқына қалтқысыз қызмет етудің, отандық химия ғылымының дамуының, жоғары білікті отандық кадрларды даярлаудың үлгісі болып табылады.

С.М. Киров атындағы ҚазМУ-дың студенті бола жүре ҚазКСР ҒА химия ғылымдары институтының ион алмасу шайырлары зертханасында ғылыми зерттеулермен айналыса бастады. 32 жасында докторлық диссертация қорғап, 42 жасында корреспондент-мүше, ал 48 жасында ҚазКСР Ғылым академиясының академигі болып сайланды.

32 іргелі монографияның, 7 оқулықтың, 72 шолу мақаланың, 1500 ғылыми мақаланың, КСРО-ның 350 авторлық куәлігінің, алдын-ала патенттердің, патенттердің, пайдалы модель патенттерінің, ҚР және шет елдердің инновациялық патенттерінің авторы, 2003 жылдан бері жарық көріп келе жатқан "Қазақстанның химиялық журналы" ғылыми журналының негізін қалаушы және бас редакторы (2003-2020) Е.Е. Ерғожин ҚазКСР ҒА химия ғылымдары институтының ион алмасу шайырлары зертханасының меңгерушісінен ҚР ҒА вице-президентінен, ҚР Білім және ғылым вице-министіріне дейін даңқты жолдан өтті.

Академик Е.Е. Ерғожин физика-химиялық және электрохимиялық сипаттамалары жақсартылған жаңа гетерогенді, гомогенді, интерполимерлі және биполярлы ион алмасу мембраналарын алудың бірегей технологияларын жасады, өнеркәсіптік электролиздік қондырғылар мен суды тұщыландыру станцияларын әзірледі. Әзірленген технология Алматы электромеханикалық зауытына енгізілді. Мембраналық технологияның жаңа саласындағы басым ғылыми бағытты дамытқаны және ғылыми жетекші ретінде ЭДУ сериясындағы электролиздік қондырғыларды әзірлеп, халық шаруашылығына енгізгені үшін Қазақ КСР-ның ғылым мен техника саласындағы мемлекеттік сыйлығы берілді.

Еділ Ерғожаұлының ғылыми жетекшілігімен 13 химия ғылымдарының докторы және 95 кандидаты, 4 философия докторы (PhD) дайындалды.

Конференция посвящена 80-летию со дня рождения выдающегося казахстанского ученого-интернационалиста – академика Национальной академии наук Республики Казахстан, доктора химических наук, профессора, лауреата Государственной премии КазССР в области науки и техники, Заслуженного деятеля науки РК, лауреата Международной премии «Платиновый Тарлан», Заслуженного изобретателя РК, обладателя ордена «Парасат», известного ученого в области полимерной химии и ионного обмена, мембранных технологий – **Ергожина Едила Ергожаевича**.

Вся сознательная жизнь Едила Ергожаевича является примером беззаветного служения своему народу, развитию отечественной химической науки, подготовки отечественных кадров высшей квалификации.

Еще студентом КазГУ им. С. М. Кирова он начал заниматься научными исследованиями в лаборатории ионообменных смол Института химических наук АН КазССР. В 32 года защитил докторскую диссертацию, в 42 года избран членом-корреспондентом, а в 48 – академиком Академии наук КазССР.

Автор 32 фундаментальных монографий, 7 учебников, 72 обзорных статей, 1500 научных статей, 350 авторских свидетельств СССР, предпатентов, патентов, патентов на полезную модель, инновационных патентов РК и зарубежных стран, основатель и главный редактор (2003-2020) научного журнала «Химический журнал Казахстана», издающегося с 2003 года, Е.Е. Ергожин прошел славный путь от заведующего лабораторией ионообменных смол Института химических наук АН КазССР до вице-президента АН РК, вице-министра образования и науки РК.

Академиком Е.Е. Ергожиным созданы оригинальные технологии получения новых гетерогенных, гомогенных, интерполимерных и биполярных ионообменных мембран с улучшенными физико-химическими и электрохимическими характеристиками, разработаны промышленные электродиализные установки и станции опреснения воды. Разработанная технология внедрена на Алматинском электромеханическом заводе. За развитие приоритетного научного направления в новой области мембранной технологии и разработку и внедрение в народное хозяйство электродиализных установок серии ЭДУ Ергожину Е.Е., как научному руководителю, присуждена Государственная премия Казахской ССР в области науки и техники.

Под научным руководством Едила Ергожаевича подготовлено 13 докторов и 95 кандидатов химических наук, 4 доктора философии (PhD).

СОДЕРЖАНИЕ

Приветствие Министра образования и науки Республики Казахстан Асхата Канатовича Аймагамбетова участникам Международной научно-практической конференции «Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития химической науки, производства и образования в условиях глобализации», посвященной 80-летию академика НАН РК Е.Е. Ергожина 9

Секция 1. ПРОГРЕСС И ИНТЕГРАЦИЯ НАУКИ, ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА – ВЕКТОР СОВРЕМЕННОГО РАЗВИТИЯ

АЛМАТАЕВ Т.О., КАРИМХОДЖАЕВ Н., ТУРСУНОВ О.

Опыт синергетической интеграции науки, образования и производства Андижанского машиностроительного института..... 11

AMERKHANDOVA SH. K., UALI A.S., YERKIN K.

The plant-based carbon and its characteristics..... 15

БАЗАРБАЕВА К. Ж., БЕКТЕНОВ Н.А.

Синтез высокоэффективного полифункционального анионообменника на основе высокосмолистой нефти месторождения Каражанбас..... 20

БЕКТЕНОВ Н.А., КУЖАКОВА Т.Т., САДЫКОВ Қ.А.

DISCORD, ZOOM платформаларын қолданып, органикалық және полимерлі қосылыстарды қашықтықта оқыту технологиясы..... 23

ДОСМАГУЛОВА К.К.

Химияның іргелі ұғымдары негізінде ғылыми әдістеме ұйымдастыру жолдары..... 30

YERZHANOVA D.Y., IBRAEV M.K.

New oxazolidine derivatives based on biogenic amines..... 33

ЕРЛАН Г.Е., ТЮСЮПОВА Б.Б., ТАЖИБАЕВА С.М., КЕРИМБАЙ Ф.Х.

Желатин негізінде полисахаридті капсуланы алу..... 35

КАЮКОВА Л.А., ПРАЛИЕВ К.Д., ВОЛОГЖАНИНА А.В., БАЙТУРСЫНОВА Г.П., ЕРГАЛИЕВА Э.М., КУРМАНГАЛИЕВА А.Б., ДЮСЕМБАЕВА Г.Т., УЗАКОВА А.Б.

Условия образования спиропиразолиновых соединений в ряду β-аминопропиоамидоксимов; их биологическая активность..... 36

КОХМЕТОВА С.Т., РУБАНОВА А., ГАЛЕЕВА А.К., МАЛЬЧИК Ф.И., КУРБАТОВ А.П., ТАСИБЕКОВ Х.С.

Кинетика процессов интеркаляции-деинтеркаляции в катодных материалах со структурой эльДФеллита, используемых в натрий-ионных батареях..... 39

ҚҰДАЙБЕРГЕН Г.Қ.

Биополимерлер негізіндегі криогельдердің синтезі және зертеуі..... 40

НҮРКЕНОВА Ә.Д.

Химиялық эксперимент арқылы білім беру мен оқушылардың танымдық әрекетін қалыптастыру..... 41

ПОНОМАРЕНКО О.В., ПАНЬШИНА С. Ю., БАКИБАЕВ А.А.

Разработка методов анализа бициклических бисмочевин..... 44

ПРАЛИЕВ К.Д., АХМЕТОВА Г.С., ИСАЕВА У.Б., ДАТХАЕВ У.М., ОМЫРЗАКОВ М.Т.

Синтез и разработка биологически активных пиперидинкарбоновых кислот и их производных..... 48

ПРАЛИЕВ Қ.Ж., Ю В.К., МАЛМАКОВА А.Е., ҚАЛДЫБАЕВА А.Б.

Жаңа имидазол туындылары биологиялық белсенді заттардың перспективалары ретінде..... 50

SYZDYKOVA D.M., TAKIBAЕVA A.T.

Isolation of artemisetin from vegetable raw materials of *Ajania fruticulosa*..... 54

УСМАНОВ С.

Пять глобальных вызовов XXI века и предложения по их решению..... 56

ХАРЛАМОВА Т.В., ГАБДРАКИПОВ А.В.

Анализ структурных и энергетических параметров производного пурпурина, содержащего циклогексановый фрагмент..... 68

ЭРГАШЕВ К.Х., ВОХИДОВА Н.Р., РАШИДОВА С.Ш.

Исследование размерных характеристик частиц образцов гидроксипатита и композитов гидроксипатита хитозана *Bombyx Mori*..... 75

Секция 2. ДОСТИЖЕНИЯ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ В ОБЛАСТИ ИОННОГО ОБМЕНА И МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

БЕГЕНОВА Б.Е., ХАКИМБОЛАТОВА К.Х., ЕРГОЖИН Е.Е.

Селективное извлечение двухвалентных катионов тяжелых металлов новым макропористым анионитом..... 78

БЕКТЕНОВ Н.А., ЕРГОЖИН Е.Е., САДЫКОВ К.А. Комплекстүзуші полифункционалды иониттер алу және зерттеу.....	85
ГАВРИЛЕНКО М.А., БЕКТЕНОВ Н.А., КАМБАРОВА Э., МЫРЗАКАСЫМОВА Н. Перспективы применения ионообменных материалов в области колориметрических методов анализа.....	88
ДЖУМАДИЛОВ Т.К., КОНДАУРОВ Р.Г., ИМАНҒАЗЫ А.М., ХИМЭРСЭН Х. Создание принципиально новой технологии группового извлечения ионов редкоземельных металлов из продуктовых растворов металлургии	91
ДЖУМАДИЛОВ Т.К., КОНДАУРОВ Р.Г., ИМАНҒАЗЫ А.М., ХИМЭРСЭН Х. Особенности создания новых селективных макромолекулярных систем по отношению к ионам неодима, рения и скандия.....	106
ДЖУСИПБЕКОВ У., ОШАКБАЕВ М., ТОРЕБЕКОВ О., УТЕЛБАЕВ Б. Изучение каменноугольной смолы «Сары-Арка Спецкокс» для получения целевых продуктов.....	121
ДЖУСИПБЕКОВ У.Ж., ЧЕРНЯКОВА Р.М., СУЛТАНБАЕВА Г.Ш., КАЙЫНБАЕВА Р.А., КОЖАБЕКОВА Н.Н., КУСАИНОВА М.Ж., АГАТАЕВА А.А. Сорбция сульфат-анионов кислото- и хитозанмодифицированным цеолитом.....	122
КӘРІБАЕВ М., МЕНТБАЕВА А., ВАНГ Я. Имидазоль мен азотты циклогексан негізіндегі анион алмасу мембранасы арқылы гидроксид иондарын тасымалдау бойынша есептік және теориялық зерттеулер.....	129
КЕНЖАЛИЕВ Б.К., СУРКОВА Т.Ю. К вопросу о модифицировании природных сорбентов Казахстана.....	131
КОВРИГИНА Т.В., БЕГЕНОВА Б.Е., ЕРГОЖИН Е.Е. Сорбция ионов золота и сопутствующих металлов из цианидных растворов кучного выщелачивания.....	140
KOVRIGINA T.V., KUDELYA K.V., ЕРГОЖИН Е.Е. Sorption and membrane methods of treatment process condensate of petrochemical production from phenol and ammonia nitrogen	145
КОРОВИН В.Ю., ПОГОРЕЛОВ Ю.Н., ШЕСТАК Ю.Г., ВАЛЯЕВ А.М. Извлечение скандия ТВЭКС-ТБФ из раствора выщелачивания плава солевого хлоратора в динамических условиях.....	150
КУРМАНАЛИЕВ М. К., ДЮСЕБАЕВ Х. А., НАРМАНОВ М. М. Аза- және тиакраун-эфирлер негізіндегі талғамды сорбенттердің синтезі мен сорбциялық қасиеттері.....	156
САЙДАЛИЕВ К.К., КОДИРОВ А.Н., ТУРДИАЛИЕВ У.М. Микрокристаллическая целлюлоза из отходов хлопко-очистительной промышленности.....	160
ТАТТИБАЕВА Ж.А., ТАЖИБАЕВА С.М. Влияние рН среды на ζ -потенциал клеток водорослей <i>Chlorella Vulgaris</i>	163
ТОВАСАРОВ А.Д. Перспективы и проблемы в области полимеризации мономеров на различных подложках.....	165
ТРОШКИНА И.Д., ГАКИЕВ А.Л., ВЕЙ МОЕ АУНГ, ТАРҒАНОВ И.Е. Сорбция рения углеродными материалами и наноккомпозитами на их основе.....	166
ЧАЛОВ Т.К., МЕЛЬНИКОВ Е.А., ЕРГОЖИН Е.Е. Сорбция ионов хрома (VI) анионитами на основе эпоксицианированных производных анилина и бензиламина.....	172
ЮГАЙ О.К., МИХАЙЛОВСКАЯ Т.П., КАДИРБЕКОВ К.А. Синтез нитрилов пиридинкарбоновых кислот – мономеров для редоксионитов.....	177

Секция 3. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ И НЕФТЕХИМИИ

АДЕКЕНОВ С.М. Вторичные метаболиты растений – основа новых лекарственных субстанций.....	180
АНУАРБЕКОВА И.Н., СЫЧЕВА Е.С., МУКАНОВА М.С., ПОДОЛЬСКИХ А.Н. Синтез бис(3-(((дibuтирилтиo)карбoнотиoил)амино)пропил)карбaмoтиoбутирoвoгo тиoангидрида.....	186
ЖАКУРОВА З.Н.Е., БЕГАЛИЕВА Р.С., BERDENOV S.M., ЗНАТКАНБАЕВА З.Н.К. Application of polymers as oil displacement agents.....	187
ДЖУСИПБЕКОВ У.Ж., НУРГАЛИЕВА Г.О., БАЯХМЕТОВА З.К., ШАКИРОВА А.К. Влияние химической модификации на состав и свойства гуматсодержащих продуктов.....	193
ДЖУСИПБЕКОВ У.Ж., ТОРЕБЕКОВ О., УТЕЛБАЕВ Б.Т., КОЖАБЕКОВА Н.Н., АГАТАЕВА А.А.	

Переработка и утилизация замазученного грунта АО «Озенмунайгаз».....	198
ЖАКИНА А.Х., ТАКИБАЕВА А.Т., ЖОРАБЕК А.А.	
Сульфогумин кышкылын алу процесіне ультрадыбыстык белсендіру әсері.....	199
КАДИРБЕКОВ К.А., ЮГАЙ О.К.	
Синтез поли- α -олефинов для производства базовых смазочных масел.....	202
КАРИЛХАН А., ТУРСЫНОВА А.К.	
Монотерпендерден ментол синтезін зерттеу	204
КОМАРОВА Е.В.	
Поверхностное натяжение стирола на границе раздела фаз в водной эмульсии в зависимости от температуры.....	207
КУДЫШКИН В.О., БОЗОРОВ Н.И., АШУРОВ Н.Ш., АШУРОВ Н.Р., РАШИДОВА С.Ш.	
Получение и свойства композиций привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты.....	211
ҚҰРМАНҒАЖЫ Г., СЫДЫҚБАЕВА С.А, ТӘЖІБАЕВА С.М.	
Вермикулит–магнетит нанокөпозитінің адсорбциялық қасиеті.....	226
МИЛУШЕВА Р.Ю., АВАЗОВА О.Б., БЕКЧАНОВ И.К., РАШИДОВА С.Ш.	
Разработка технологии получения полимерной продукции из отходов производства шелка.....	227
МИХАЙЛОВСКАЯ Т.П., КУРМАКЫЗЫ Р., ЮГАЙ О.К., СЕРЕБРЯНСКАЯ А.П., ВОРОБЬЕВ П.Б.	
Окислительный аммонолиз в синтезе редоксионитов.....	230
МУКАНОВА М.С., СЫЧЕВА Е.С., ЯЩУК К.В., СЕЙЛХАНОВ Т.М.	
Ацилирование 2,4-диоксопиримидин-1,3-(2H,4H)-бис(карбодитиоата)натрия.....	231
МУЛДАХМЕТОВ З.М., ЖАКИНА А.Х., АРНТ О.В., ВАСИЛЕЦ Е.П., КУДРЯВЦЕВА Е.В.	
N-производные гуминовой кислоты.....	232
SAGIMBAYEVA A.E., NURAKHMETOVA A.P., ORAZBAEVA M.A., ZHAKSIBAYEVA ZH.M.	
Electrocatalytic reduction of O-nitrophenol on nickel-oxide and palladium-modified composite electrodes.....	234
САМОЙЛОВ Н.А.	
Новый подход к математическому моделированию мультикомпонентных химических процессов нефтепереработки.....	239
СЫЧЕВА Е.С., МУКАНОВА М.С., МАШИНА О.А., СЕЙЛХАНОВ О.Т.	
Синтез карбондитиоангидридов на основе 5-метил-1H-бензо[d][1,2,3]триазол-1-карбодитиоата калия.....	242
ТАЖБАЕВ Е.М., ГАЛИЕВА А.Р., ЖУМАГАЛИЕВА Т.С., БУРКЕЕВ М.Ж., ШОКЕНОВА С.С.	
Исследование эффективных параметров наночастиц полилактид-со-гликолида иммобилизованных противотуберкулезным препаратом методом двойной эмульсии.....	243
ТАУСАРОВА Б.Р., НУСПБЕКОВА А.Ә.	
Разработка упаковочных материалов с антибактериальными свойствами на основе полилактида и наночастиц диоксида титана.....	245
УТЕЕВ Е.О., ТҰРСАБЕКОВ Ө.С., ХУДАЙБЕРГЕНОВА Қ.Б., СҰЛТАНБАЕВ С.А., НҰРОВ М.	
Химия ғылымының өндірістегі инновациялық шешімдері.....	248
ТУСУПКАЛИЕВ Е.А., КАЙНАРБАЕВА Ж.Н., ҚЫДЫРБАЙ А.А.	
Физико-химические исследования нефтеотходов на нарушенных землях при добыче и переработке нефти на месторождениях АО «Озенмунайгаз».....	251
УМЕРЗАКОВА М.Б., САРИЕВА Р.Б., МЕЙІРОВА Г.И., <u>КРАВЦОВА В.Д.</u>	
Модифицированные полимерные материалы различного практического назначения.....	258
УМИРБЕКОВА Ж.Т., ЕФРЕМОВ С.А., НЕЧИПУРЕНКО С.В.	
Получение гранулированного активированного угля из коксовой мелочи угольного месторождения «Шубарколь».....	272
ХОЛМУМИНОВ А.А., ХАЛИЛОВ Ш.Ә.	
Структурные и фазовые превращения смесей полиакриламида с серой в потоке.....	276

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ
МИНИСТРІ



МИНИСТР
ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Нұр-Сұлтан,
«Министрліктер Үйі»

Нур-Султан,
«Дом Министерств»

**Уважаемые участники Международной научно-практической
конференции!**

Сердечно приветствую конференцию, посвященную светлой памяти выдающегося ученого, основателя ведущей научной школы, талантливого педагога и организатора, внесшего огромный вклад в развитие отечественной науки и образования, академика Национальной академии наук Республики Казахстан – **Ергожина Едила Ергожаевича**.

Научный и жизненный путь Едила Ергожаевича – это ярчайший пример беззаветного служения высоким идеалам науки и сыновнему долгу перед своей землей и народом.

Им была создана получившая всемирное признание научная школа химиков, представители которой сегодня успешно работают в области химии высокомолекулярных соединений, ионного обмена и мембранных технологий. Докторская диссертация в неполные 33 года, череда ярких научных открытий и результативных внедрений, за что была присуждена Государственная премия Казахской ССР в области науки и техники, авторство фундаментальных монографий, учебников, полутора тысяч научных статей, три с половиной сотни авторских свидетельств, патентов, лицензионных соглашений, сотни подготовленных докторов и кандидатов химических наук – это бесценное научное наследие академика Ергожина.

Благодаря своему таланту, знаниям, трудолюбию, душевной щедрости и огромной целеустремленности, Едил Ергожаевич прошел путь от руководителя лаборатории до ректора крупнейшего университета республики - КазГУ, занимал должности директора Института химических наук имени Бектурова, вице-президента Национальной академии наук, вице-министра образования и науки Республики Казахстан.

Мы высоко ценим вклад, который Едил Ергожаевич внес в реализацию государственной политики в сфере науки, и помним, что под его руководством были разработаны первый закон «О науке», Концепция научной и научно-технической политики и Государственная программа «Наука» независимого Казахстана; состоялось становление Высшей научно-технической комиссии.

Наследие Едила Ергожаевича Ергожина и сегодня продолжает служить науке и экономике нашей страны.

Сегодняшняя конференция – это свидетельство подлинности истины «ғалымның хаты өлмейді» (*наследие ученого бессмертно*).

Желаю всем гостям и участникам конференции результативных дискуссий и творческих успехов!

Министр

А. Аймагамбетов

Секция 1.
**Прогресс и интеграция науки,
образования и производства – вектор
современного развития**

ОПЫТ СИНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИНТЕГРАЦИИ НАУКИ, ОБРАЗОВАНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА АНДИЖАНСКОГО МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО ИНСТИТУТА

Алматаев Т.О., Каримходжаев Н., Турсунов О.

*Республика Узбекистан, г. Андижан, Андижанский машиностроительный институт,
e-mail: talor58@mail.ru*

Андижанский машиностроительный институт выработал собственный механизм интеграции через опыт создания модели консолидации интересов науки, образования и производства посредством реализации наряду с традициями инновационных направлений деятельности [1-2].

На основе компонентов и системообразующих связей становится возможным достижение целевого результата посредством внедрения в деятельность Андижанского машиностроительного института различных форм интеграции. Реализация модели интеграции науки, образования и производства имеет стратегический вектор развития, четко выраженный через комплексные стратегические программы, в числе которых: концепция стратегического развития сотрудничества между Андижанским машиностроительным институтом и машиностроительными предприятиями АК «Узавтосаноат» и других организаций региона Ферганской долины Узбекистана.

Образовательный компонент процесса интеграции науки, образования и производства нацелен на повышение качества профессиональной подготовки выпускников, удовлетворение текущих и перспективных потребностей социальных партнеров в высококвалифицированных кадрах. Основным механизмом реализации образовательного компонента интеграции служит разработанная совместно с партнерами машиностроительными предприятиями региона на период с 2019 по 2022 год.

Реализация концепции осуществляется через выполнение программных мероприятий в нескольких формах. В части совместного с работодателями планирования направлений и форм подготовки кадров и их трудоустройства. Так, по ходатайству машиностроительных предприятий АК «Узавтосаноат» был открыт в 2018/2019 учебном году в бакалавриате следующие направление образования: «Безопасность и жизнедеятельность», «Менеджмент» и специальности в магистратуре «Материаловедение и технология новых материалов», а в 2019/2020 учебном году направление образования в бакалавриате «Мехатроника и робототехника», «Альтернативные источники энергии» и специальности в магистратуре «Наземные транспортные средства и их эксплуатация».

Учитывая потребности транспортной отрасли республики, в Андижанском машиностроительном институте в 2018-2019 годы открыт направление образования в бакалавриате «Организация перевозки и транспортная логистика» и «Сервис транспортных средств». С 2016 года Андижанский машиностроительный институт приступил к реализации крайне востребованных в регионе программ второго высшего образования. Совместные усилия Андижанского машиностроительного института и работодателей консолидируются также в выработке механизмов по содействию трудоустройства выпускников посредством проведения ряда совместных мероприятий.

Особое значение Андижанский машиностроительный институт придает сотрудничеству с АК «Узавтосаноат», Транспортное управление Андижанской области, Андижанский филиал ГУП UzTEST, Андижанское управление чрезвычайными ситуациями, Андижанский региональный центр электрических сетей и Андижанским центром содействия трудовой занятости молодежи, предоставляющим Андижанский машиностроительный институту полную информационную поддержку и доступ к информационным базам предприятий-работодателей. В данных предприятиях действуют филиале профильных кафедр Андижанского машиностроительного института. Важным направлением интеграции является совместная разработка электронных образовательных и научных ресурсов.

В Андиганском машиностроительном институте стало практикой реализация выпускающими кафедрами учебной модели 5+1 и 4+2 с проведением практических занятий на базе предприятий и организаций с использованием интерактивных образовательных технологий. Также институтом организовано прохождение производственной практики студентами на крупнейших предприятиях региона.

Научно-производственный компонент инновационной модели интеграции науки, образования и производства должно раскрывается через разработку и реализацию интегрированных производственно-образовательных программ института в системе дополнительного высшего образования. Взаимосвязь института с реальным сектором экономики в рамках реализации дополнительных профессиональных программ должно осуществляется по трем базовым направлениям: «Андиганский машиностроительный институт – государственные структуры (хокимият), «Андиганский машиностроительный институт–работодатели (АК «Узавтосаноат»), «Андиганский машиностроительный институт – бизнес-структуры».

Существенный импульс к объединению усилий науки, образования и производства обеспечивает государственная поддержка интеграции. Так, по инициативе международного отдела института на базе института готовятся к реализации программы по подготовке и переподготовке квалифицированных кадров для нужд машиностроительной отрасли совместно с Китайскими партнерами.

Совместно с АО «УзАвтоМоторс», хокимиятом Андиганского вилаята и ООО «УчТехПрофи» Южноуральского государственного университета разработан проект по выпуску учебных оборудований и приборов для образовательных организаций (дошкольные, школы, колледжи, техникумы и ВУЗ) Республики.

Андиганский машиностроительный институт сегодня уверен в качестве и актуальности программ, реализуемых в соответствии с требованиями регионального рынка труда.

Весомую роль в интеграции науки, образования и производства через систему дополнительного высшего образования играет взаимодействие с отраслевыми объединениями работодателей. Андиганским машиностроительным институтом налажены и закреплены взаимными договорными обязательствами партнерские отношения с машиностроительными предприятиями АК «Узавтосаноат», электроэнергетики и другими машиностроительными организациями и фирмами. В сотрудничестве с профессиональными объединениями работодателей Андиганский машиностроительный институт реализует базовые компоненты системы непрерывного образования – программы профессиональной переподготовки и повышения квалификации, разработанные по заказу работодателей.

Одним из базовых векторов интеграции фундаментальных и прикладных знаний является взаимодействие института с производственными объединениями, корпорациями, предприятиями различных форм собственности в области машиностроение, энергетики и др. Такое сотрудничества позволяют модернизировать учебный процесс с учетом требований, предъявляемых рынком труда к специалистам, которые открывают дополнительные источники финансирования, повысить статус в глазах общественности, научного сообщества, что в конечном итоге повышает как эффективность самого процесса образования, так и степень успешного трудоустройства выпускников института.

Сотрудничество института в будущем с бизнес-структурами базируется на долгосрочных договорах и комплексных проектах, охватывающих образовательную, научную и инновационную сферу. Системная организация работы с бизнес-сообществом позволяет институту на регулярной основе проводить мероприятия, направленные на создание эффективной коммуникации между наукой, образованием и производством.

Реализации научно-исследовательского потенциала выступает инновационная и проектная деятельность научных коллективов преподавателей и студентов по актуальным направлениям научно-технического и социально-экономического развития региона. Учитывая специфику образовательных программ, на сегодняшний день Андиганский

машиностроительный институтом реализуется более 10 международных фондов (Всемирный банк, Erasmus+ и др.), два проекта Фонда академических инноваций, один фундаментальный и два государственных проектов Министерства Инновации.

Интеграция науки, образования и производства через организацию научно-технического творчества преподавателей и студентов позволила Андижанскому машиностроительному институту войти в программу подготовки инженерно-технических кадров «Робототехника и мехатроника». Активная деятельность научных объединений института позволяет реализовывать проекты регионального значения. Так, по инициативе Андижанского хокимията на базе института реализуется программа по подготовке запасных кадров для региона.

Новые возможности для развития духовного, интеллектуального и творческого потенциала студентов создает участие института в профессионально-ориентированных научно-культурных мероприятиях. Так, ежегодно Андижанский машиностроительный институт принимает участие во Республиканском конкурсах «Кувноклар ва зукколар», театр студия студентов «НИХОЛ», «Заковат и др. В 2019 и 2020 годах году Андижанский машиностроительный институт принял участие в финальном конкурсе «Кувноклар ва зукколар» и по итогам занял почетное 2 место. Студенческая команда 6 человек под руководством заведующей кафедры «Информационные технологии» участвовали в полуфинале чемпионата Мира по программированию ACM ICPC среди студенческих команд проведенной в университете Kazakh-British Technical University г.Алма-Ата. По итогам чемпионата институтская команда вошла 10 лучших среди участников из Средней Азии, Закавказья и России.

Другой формой реализации социокультурного компонента является участие и реализация на базе Андижанский машиностроительный института профессионально-ориентированных и культурно-образовательных проектов. 2020 году совместно с партнерами проведены ярмарка инновационных разработок и научно-практический семинар по теме «Проблемы энерго-ресурсосбережения и пути повышения эффективности работы современной промышленности и сельского хозяйства». На ярмарке показаны более 15 научных разработок и в семинаре с научным докладом выступили 4 докторанта, более 20 исследователи. А также по инициативе администрации союза молодежи института проведена большая мероприятия среди студентов с участием представителей хокимията и 5 ВУЗов Ферганской долины. Организованы различные виды конкурсов (рисование, спорт, музыка, показ моды, изготовление плова и салатов) среди студентов. На мероприятии участвовали более 1000 студентов. В институте официально открыт и функционирует Ассоциация студентов, на основе которого в 2020 году будет участвовать в зарубежных стажировках и программах по реализуемым институтом направлениям.

Таким образом, результаты реализации интеграции образования и производства можно представлять двумя основными показателями.

Внутренним по отношению к институту показателем качества подготовки выпускников является уровень трудоустройства выпускников. Во всех выпусках института – число студентов, трудоустроенных по специальности, составляет 70-80 %. Качество подготовки выпускников ежегодно подтверждается результатами участия в различных конкурсах, в числе которых призовые места, как на региональных турах, так и на республиканских уровнях проведения.

Внешним результатом интеграции науки, образования и производства является построение системы социального партнерства в сфере высшего образования как механизма регулирования социальных и экономических вопросов взаимодействия вуза, работодателей и государства. В то же время внешние результаты, получаемые государственными структурами и бизнес-сообществом, являются проявлением устойчивых организационных форм взаимодействия между работодателями и Андижанский машиностроительный институтом, и включают в себя следующие аспекты: во-первых, бизнес получает реальные рычаги активного влияния на образовательные процессы в высшей школе. Во-вторых,

осуществляется переход к целевому заказу специалистов для бизнеса. В-третьих, решается проблема кадрового дефицита за счет генерации специалистов с востребованными на рынке компетенциями и личностными качествами.

Список использованной литературы

1. Алматаев Т.О., Сайдалиев И.Н., Турсунов О.А., Косимов И.С. К вопросу синергетической интеграции образование, науки и производства в Узбекистане // Scientific discussion. 2019. Vol 1. №36. P. 20-23.
2. Заварзин В.И. и др. Интеграции образование, науки и производства // Российское предпринимательство. 2001. Том 2. №4. С. 48-56.

THE PLANT-BASED CARBON AND ITS CHARACTERISTICS

Amerkhanova Sh. K., Uali A.S., Yerkin K.

Kazakhstan, Nur-Sultan, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Department of Chemistry
e-mail: karakat.erkin@mail.ru

As a universal phenomenon, dangerous compounds originating from industrial wastewater have damaged the environment and water resources [1]. Thus, among conventional technologies, adsorption is highly effective and the most extensively used method due to its simplicity of performance and low cost of application for removing hazardous contaminants. This paper reviews many aspects of carbon-based materials' chemical and physical properties, adsorption ability, and possible modification. Carbon materials have unique advantages of adsorption and removal of common harmful substances. Many natural wooden materials, for instance, bamboo, bean dreg, peanut shells, petroleum coke, and others, have been used to prepare activated carbons for CO₂ adsorption. Pinecone shells occur widely in nature, and some studies have used pinecone shells, or pinecone shells-based activated carbons to remove the anionic dyestuff Congo red, Ni²⁺, Pb²⁺, Cr⁶⁺, phenol, and Cu²⁺, from aqueous solutions, or had been used as an electrode material [2]. As a widely used biomass, pinecone is mainly composed of cellulose and lignin, which just proves that it represents a carbon-rich source. Once its structure is crushed, it has a porous structure, which is an excellent characteristic. It can interact with various chemicals and capture them to optimize the final product's structure [3-5]. In this study, a pinecone shell is used as an initial object to obtain carbon-rich material.

According to [6], pine waste was impregnated by a solution of 10 mol·L⁻¹ of orthophosphoric acid at constant stirring and a temperature of 70°C. The weight ratio of initial mass to modifying agent was 1:5. The material slurr was then subjected to evaporation until the wet residue was left. To this residue, metallurgical (1% by weight of the sorbent) was added, thermal treatment at the temperature of 300°C withholding the sorbent at final temperature for 120 min. The composition of mineral additives shows in table 1.

Table 1. The composition of mineral additive added (determined by XRF analysis)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O
Content, %									
<1.1	<0.01	<0.95	>40.0(82.91)	3.050	0.501	1.690	0.071	<0.1	0.139

After temperature treatment, the obtained carbonized material was washed with hot distilled water heated to 90°C (3 times), then dried at 105°C. Then obtained the product (active carbons) was used as sorbent in adsorption tests.

To characterize the carbon-based materials obtained following methods were used Infrared-Spectroscopy (FTIR), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction analysis (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Samples were placed on the Fourier spectrometer "TENSOR R27", manufactured by "BRUKER". Spectra were collected from 400 to 4000 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹ by co-adding 32 individual scans. The elemental compounds were analyzed by EDS spectroscopy. Magnification was 2000, and the high voltage was 15.0 kV. SEM was used to analyze the surface properties and morphology of the prepared activated carbons. Samples were loaded onto a double-sided carbon tape attached to SEM tubs and then coated with a gold/palladium using a sputter coater for 75 s at 18 mA to avoid charging effects. SEM images were acquired using a JEOL JSM-6510 mode Field Emission Scanning Electron Microscope. The acceleration voltage was set at 15 kV, and the images were magnified 4000 times.

The FTIR technique is an essential tool to identify functional groups present on the surface of materials capable of absorbing pollutants. Fig.1 presents the FTIR spectrums of the materials with and without additives.

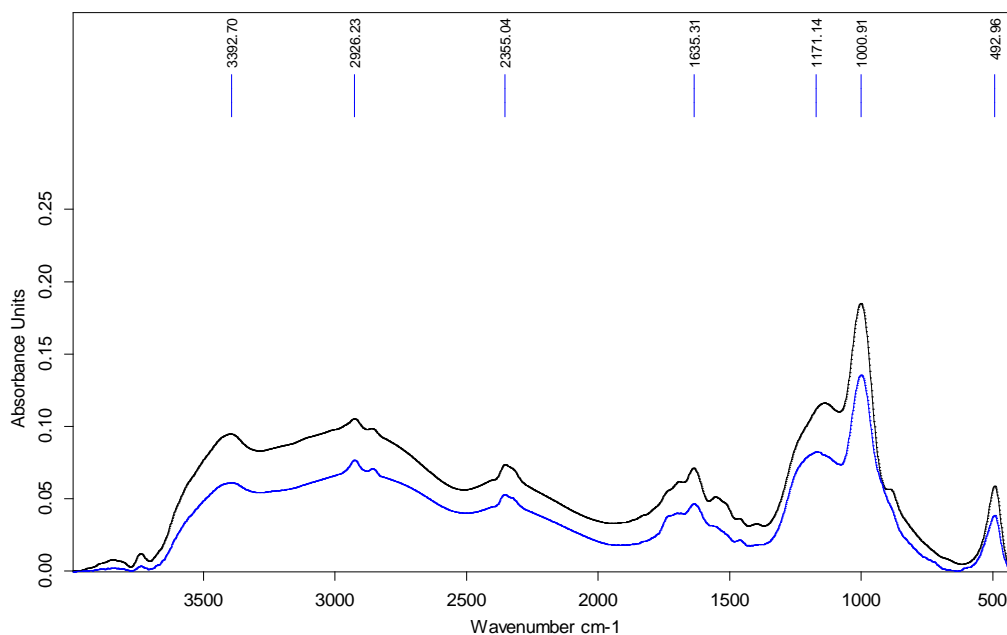


Figure 1. FTIR spectra of carbon-based on pinecone that obtained with (black line) and without (blue line) additive

Both spectra have similar shapes in vibration band characteristics of carbonaceous materials, and the high-intensity bands 3392.70 cm^{-1} can be attributed to O–H groups and N–H stretching vibration. The band between 2926.23 and 2355.04 cm^{-1} identifies the stretching vibrations of aliphatic groups $-\text{CH}_2-$. The bands at about 1635.31 cm^{-1} can be assigned to C=O axial deformation, such as highly conjugated C=O stretching or C–O stretching in carboxyl groups, respectively [7]. Bands between 1171.14 and 1000.91 cm^{-1} can be attributed to carboxylate and ether structures' C–O stretching. Thus, there are large functional groups for absorbing pollution ions on activated carbon. These functional groups play a significant role in the absorption of contaminant ions [8].

The EDS analysis (Fig. 2) of carbon-based on pinecone obtained with additives illustrates a porous and rough surface was observed for the carbon, as well as some notches in each section of the surface, and porosity with low uniformity. Porosity in the structure of the carbon can be firmly attributed to activation with additives. The carbon content (C) in the material obtained by adding mineral is 29.9%, which is higher than the atomic content of carbon (24.8%) for the material synthesized without mineral additives. Regarding oxygen, its content was decreased approximately $\approx 10\%$ because of the action of mineral additive (Table 2) that enhances the chemical characteristics of the activated carbon [6, 9].

Table 2. Elemental composition of the carbon obtained with and without additives by EDS analysis

Element	Atom, %	
	with mineral additive	without mineral additive
O	55.4	64.9
C	29.9	24.8
P	14.1	9.8
Si	0.6	0.5

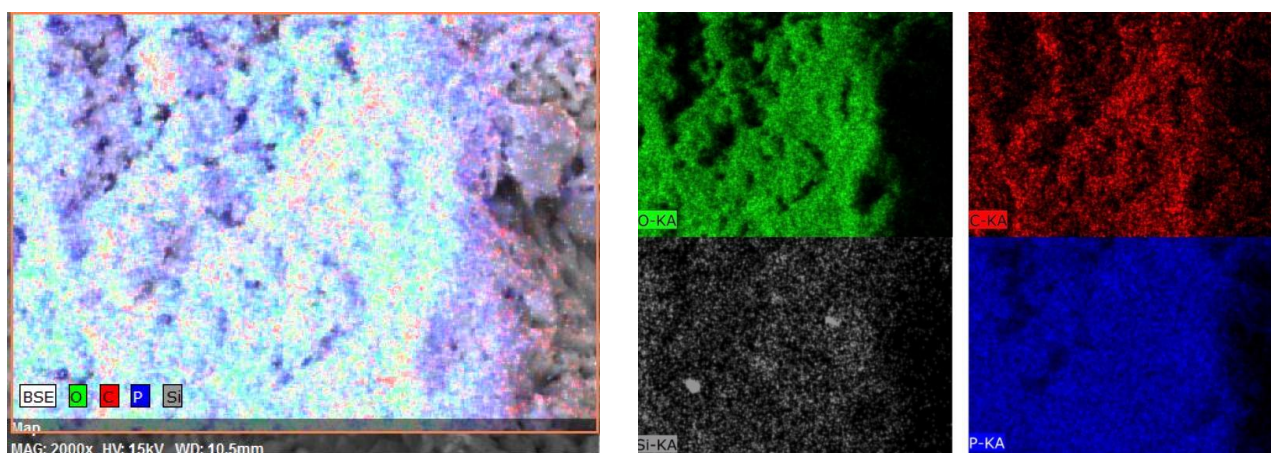


Figure 2. EDS spectra of the carbon obtained with additives

Fig 3. shows the SEM images of carbon materials. SEM was used to evaluate the surface morphology and texture materials.

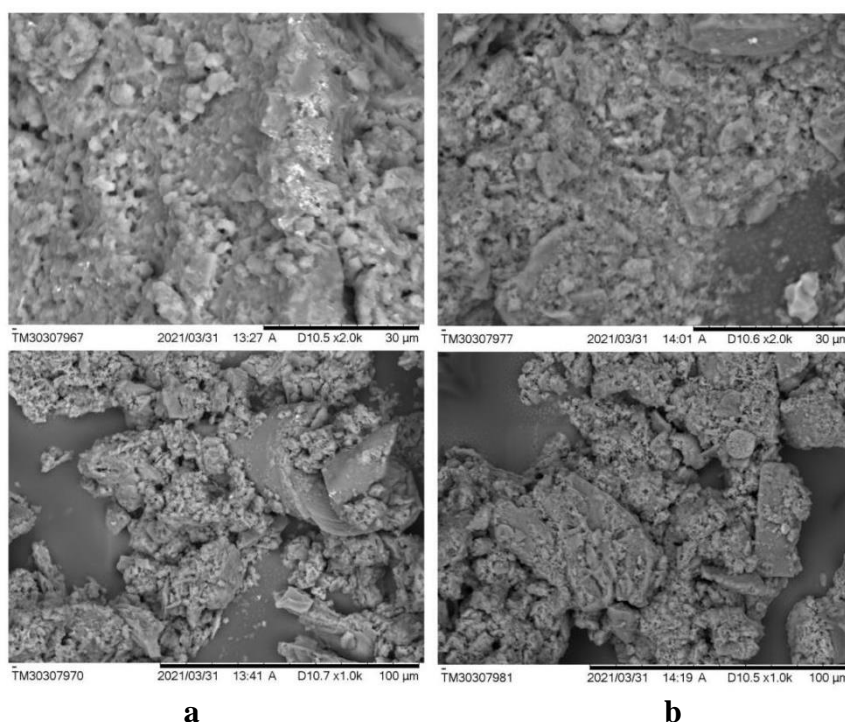


Figure 3. SEM images of the carbon obtained without (a) and with (b) additives

There is a significant difference between the surface morphology of the two samples. Compared with the coarse mosaic texture of the blocks prepared without additives, the carbon blocks prepared with additives have a more delicate mosaic texture, and the combined layers are more close-knit without a noticeable gap [10].

To determine the phase structure of the carbon materials, we carried out an X-ray diffraction analysis. Figure 4 shows the XRD patterns of the pinecone-based carbon obtained without and with mineral additives.

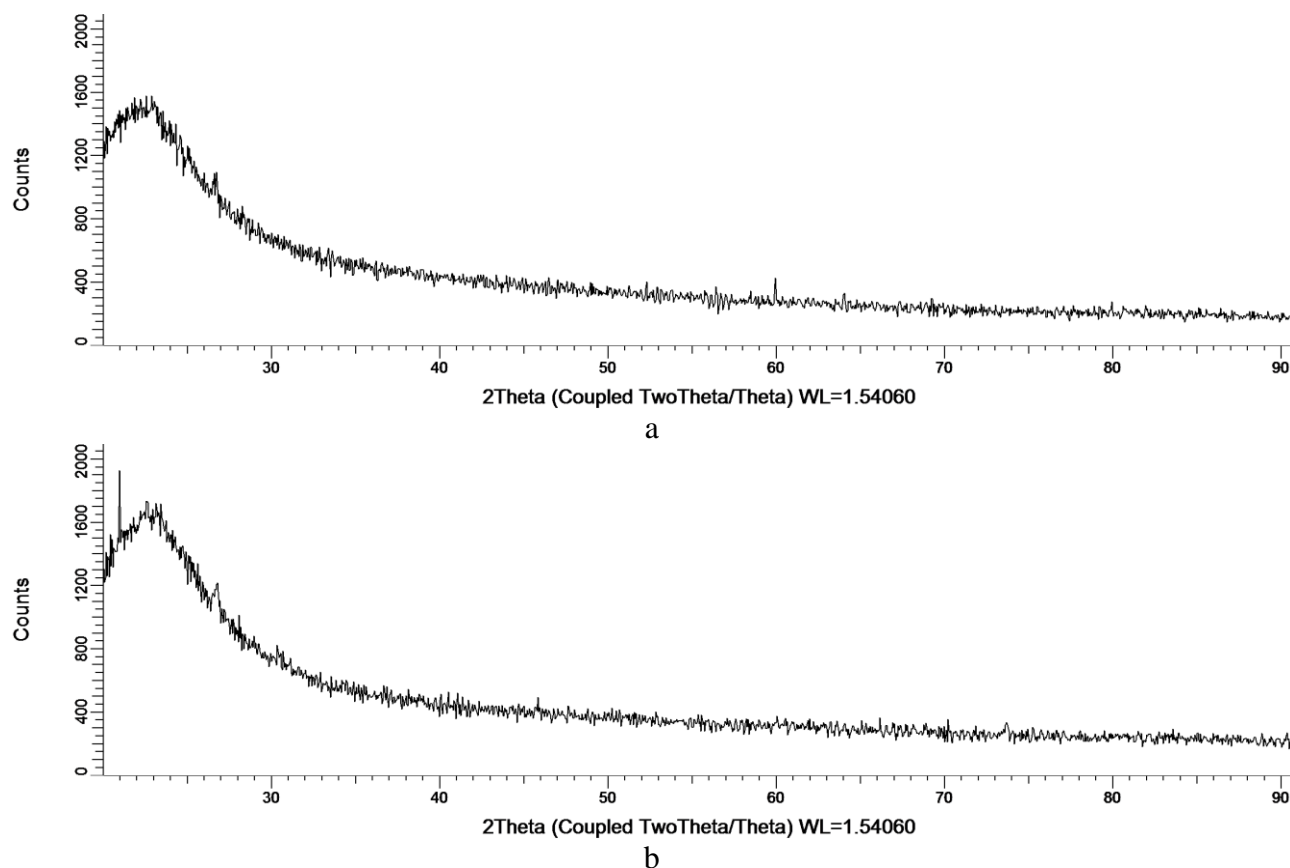


Figure 4. XRD spectra of the carbon obtained without (a) and with (b) additives

As shown in Figure 4(a), the XRD pattern of the carbon obtained without additives has only one peak, indicating a few-layer structure. The position of diffraction angle in the carbon without additives crystal is around 23° . Fig 4(b) presents the XRD pattern of the carbon obtained with additives. The position of diffraction angle is at 21° and 23° . The diffraction peaks of the carbon obtained with additives are sharper than those of carbon without additives, indicating that the crystallite size of the carbon without additives is smaller. However, the decrease of microcrystalline strength leads to the more vital activity of active carbon [11].

The structure and composition of the products obtained in the synthesis process of pine wastes have been investigated. It was shown that the structure is improved after the addition of the additives. We also can conclude the contribution of the additives to the absorption properties of the carbon is expected to continue the study. More detailed studies of the effect of a mineral supplement on the production of carbon from plant waste are currently being carried out.

Bibliography

1. About K.N., Yobouet Y. A., Yao K.B., Goné D. L., Trokourey, A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit // *Journal of Environmental Management*. 2015. 156. P.10-14.
2. Bernardo M., Lapa N., Matos I., Fonseca I. Critical discussion on activated carbons from bio-wastes-environmental risk assessment // *Bol. Grupo. Esp. Carbon* 2016. 40. P. 18-21.
3. Piai L., Dykstra J.E., Adishakti M.G., Blokland M., Langenhoff A.A.M., Wal A.V.D. Diffusion of hydrophilic organic micropollutants in granular activated carbon with different pore sizes // *Water Res.* 2019. 162. P. 18-27.
4. Bromic P.C., Supong A., Baruah M., Pongener C., Sinha D. Pine Cone biomass as an efficient precursor for the synthesis of activated biocarbon for adsorption of anionic dye from aqueous solution: Isotherm, kinetic, thermodynamic and regeneration studies. 2018. 57. P. 41-49.

5. Swenson, H., Stadie, N.P. Langmuir S. Theory of adsorption: A centennial review // Langmuir 2019. 35. P. 9-16.
6. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. The active carbons modified by industrial wastes in the process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions. 2017, 11, 2.
7. Zhu J.H., Cheng S., Xia H.Y., Zhang L.B., Peng J.H., Lia C.H., Zhang S.Z. Copper loaded on activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue. 2017. 23. P.7-9.
8. Berdych, M., Mikhalovska, L., Mikhalovsky S., Gogotsi, Y. Adsorption of bovine serum albumin on carbon-based materials // J. Carbon Res. 2017. 4.3.
9. Ncibi M.C., Rose V.J., Mahjoub B., Marius C.J., Lambert J., Ehrhardt J.J., Version Y., Seffen M., Gaspard S. Activated carbon derived from marine Posidonia Oceanica for electric energy storage 2009. 165. P. 40-49.
10. Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P., Zhou Y., Luo Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon // Carbon 2005. 45. P. 23-26.
11. Pei D.T., Du Q.S., Huang H.L., Du F.L. A new type of carbon crystal prepared from 1,3,5-trihydroxy benzene // Scientific Reports Journal. 2017. № 11. P.6.

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО АНИОНООБМЕННИКА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОСМОЛИСТОЙ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАЖАНБАС

¹Базарбаева К.Ж., ²Бектенов Н.А.

¹Казахстан, г. Нур-Султан, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Karlygash.ba@mail.ru

²Казахстан, г. Алматы, Институт химических наук им. А.Б.Бектурова, bektenbna@gmail.com

Актуальность проблемы. В настоящее время поиск малостадийных способов получения высокоэффективных полифункциональных ионообменных сорбентов с заранее заданными свойствами на основе доступных и сравнительно недорогих исходных реагентов, с применением отходов нефтяной промышленности отечественного происхождения, а также в условиях несложного аппаратного оформления, остается актуальным для решения экологических вопросов во всем мире.

Многочисленные работы известных ученых показывают, что для синтеза полифункциональных ионообменников перспективным является использование мономеров на основе эпоксиакрилатов. Так, достаточно хорошо известны перспективы практического использования эпоксидной смолы ЭД-20 и других мономеров, содержащих в своей структуре легко подвергающуюся двойной полимеризации двойную связь и реактивную эпоксидную группу [1-3].

При этом широкое применение получили полифункциональные ионообменники на основе сополимеров глицидилового эфира метакиловой кислоты (ГЭМАК), обладающие рядом ценных физико-химических, сорбционных и комплексообразующих свойств [2-5].

С целью получения полимерной матрицы для синтеза азотсодержащих ионообменников, обладающих повышенной химической и термической стойкостью, высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам переходных и поливалентных металлов, большое применение имеет и высокорекреационноспособный мономер N, N-диметиламиноэтилметакрилат [1, 6].

На протяжении многих десятков лет остатки тяжелой высокосмолистой нефти отечественных месторождений считаются относительно дешевым и перспективным источником сырья для химической промышленности [7-8].

В связи с вышеизложенным, представленная работа имеет важное значение для расширения возможностей синтеза новых высокоэффективных сорбентов и перспективных областей их применения для сорбции ионов поливалентных металлов (молибдена и ванадия).

Результаты и их обсуждение. Нами проведена химическая модификация сополимера глицидилового эфира метакиловой кислоты (ГЭМАК) и N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА), а также дальнейшее отверждение полученного сополимера с полиэтиленимином (ПЭИ) и тяжелой высокосмолистой нефтью месторождения Каражанбас (Западный Казахстан).

Исследования показали, что оптимальными условиями отверждения смеси ГЭМАК-ДМАЭМА:нефть:ПЭИ являются соотношение 1,0:0,2:3,0 масс.ч. соответственно при 100⁰С и продолжительности 15 часов. При этом статистическая обменная емкость (СОЕ) нефтесодержащего анионита по 0,1 н. раствору HCL составляет 14,20 мг-экв/г (содержание азота – 19,88 %), тогда как взятые для сравнения промышленные аниониты АП_н-100 и АП_н-35 имеют значения СОЕ 8,30 и 6,50 мг-экв/г соответственно [1].

Кривые потенциометрического титрования нефтесодержащего ионообменника указывают на полифункциональный характер полиэлектролита, а рассчитанная по уравнению Гендерсона-Гассельбаха его константа диссоциации (pK_α) составляет 6,8.

Анализ данных ИК-спектроскопии показал, что наблюдаемые в спектре исходной нефти отчетливые (2960, 2930, 2870, 1465-1445, 1380-1377, 1260-1235, 1170, 775-730 см⁻¹) и слабые (700-600 см⁻¹) полосы поглощения, в спектре синтезированного анионита теряют

свою интенсивность, что подтверждает факт модификации алифатических и циклических сульфидов исходной нефти при отверждении полиэтиленимином.

Об этом также свидетельствует исчезновение полос (1250 см^{-1}) в результате раскрытия эпоксидного кольца сополимера, уменьшение интенсивности ароматических структур ($747, 870\text{ см}^{-1}$), усиление интенсивности полос в области $1180\text{-}1140\text{ см}^{-1}$, характерных для сульфозодержащих групп, и добавление полос -N-C=S- колебаний в области $1500\text{-}1470\text{ см}^{-1}$, которых нет в исходной нефти, а также уменьшение интенсивности $\text{-SO}_2\text{-N-}$ колебаний в области $1350\text{-}1300\text{ см}^{-1}$. О появлении функциональных групп полиэтиленимина (-NH-) и звеньев диметиламиноэтилметакрилата $\text{-N(CH}_3)_2$ в структуре анионита свидетельствует поглощение в области $3500\text{-}3200$ и 2760 см^{-1} соответственно.

Соответственно, анализ данных ИК-спектроскопии свидетельствует о модификации эпоксисодержащего полимера ГЭМАК-ДМАЭМА в присутствии звеньев циклических ароматических и нафтеновых соединений высокосмолистой нефти и полиэтиленимина с образованием термо- и химически устойчивого ионообменника.

За счет введения звеньев нефтяных отходов в матрицу полимера синтезированный полиэлектролит обладает повышенной химической стойкостью в агрессивных средах кислот, щелочей и окислителя, при этом потеря обменной емкости не превышает $8,5\%$, а также повышенной термоустойчивостью, когда в процессе дезаминирования при 300°C синтезированный ионообменник теряет лишь до 30% массы.

Факты нерастворимости синтезированного ионообменника в органических растворителях (1,4-диоксане, бензоле и N,N-диметилформамиде) в отличие от исходной высокосмолистой нефти, анализ данных ИК-спектроскопии, а также изменение элементного состава продуктов, в частности снижение содержания серы от $2,57\%$ (исх. нефть) до $0,50\%$ (модифицированный анионит) и повышение содержания азота от $0,60\%$ (исх. нефть) до $19,88\%$ (синтезированный анионит), свидетельствуют о модификации эпоксисодержащего полимера в присутствии звеньев циклических соединений нефти при отверждении полиамином с образованием анионообменника.

Исследования сорбционных свойств синтезированных нами анионитов на основе ГЭМАК-ДМАЭМА-нефть-ПЭИ и ГЭМАК-ДМАЭМА-ПЭИ показали, что сорбция ионов молибдена в кислой среде при pH $1,5\text{-}3$ составляет 2089 мг/г и 1680 мг/г соответственно. Эти результаты свидетельствуют о том, что введение в структуру анионита звеньев нефтепродукта привело к повышению извлекающей способности сорбента. Наличие в цепи открытых парафиновых цепей и азотсодержащих нафтеновых структур, не экранирующих активные группы, доступные для полианионов молибдена, что обеспечивает нефтесодержащему аниониту повышенные обменную и сорбционную емкости [9-10].

Сорбция ионов ванадия анионитами на основе ГЭМАК-ДМАЭМА-нефть-ПЭИ и ГЭМАК-ДМАЭМА-ПЭИ при pH $7\text{-}9$ составляет 2065 и 1304 мг/г , тогда как у промышленных анионитов АВ-17 и ЭДЭ-10П составляет $490\text{-}500$ и $400\text{-}420\text{ мг/г}$ соответственно, что обусловлено ионным состоянием ванадия в щелочных растворах и его способностью образовывать комплексные ионы [1-2].

Таким образом, нами синтезирован новый полифункциональный анионообменник на основе сополимера глицидилового эфира метакиловой кислоты и N, N-диметиламиноэтилметакрилата путем его отверждения полиэтиленимином и отечественной высокосмолистой нефтью. Полученный химически и термически устойчивый анионит на основе тяжелой нефти отличается повышенной обменной и сорбционной емкостью по отношению к ионам поливалентных металлов молибдена и ванадия, а следовательно имеет высокую перспективу для очистки сточных и промышленных вод для решения экологических проблем в условиях глобализации.

Список использованной литературы

1. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А. Окислительно-восстановительные ионнообменники // Труды Института химических наук им. А.Б. Бектурова. Алматы: РИО ВАК РК, 2000. 224 с.
2. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы. CyberSmith, 2021. 272 с.
3. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.Ә. Эпоксидметакрилат сополимерлері негізіндегі комплекстүзгіш ионалмастырғыштар. Алматы, 2019. 232 б.
4. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Чопабаева Н.Н., Базарбаева К.Ж. Исследование структуры сополимеров эпоксиакрилатов и анионитов на их основе методом ИК-спектроскопии // Доклады НАН РК. 2001. № 2. С.36-39.
5. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М., Бостанова Ж.Л., Базарбаева К.Ж. Полимеры и ионообменные материалы на основе глицидилметакрилата // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2001. № 3. С.34-52.
6. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Базарбаева К.Ж. Синтез анионитов на основе сополимера N, N- диметиламиноэтилметакрилата // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2001. № 3. С.94-101.
7. Бакирова С.Ф., Куандыков Б.М., Турков О.С. Новые нефти Казахстана и их использование: гетероорганические соединения в нефтях Западного Казахстана. Алматы: Гылым, 1993. 196 с.
8. Зайкина Р.Ф., Зайкин Ю.А., Мамонова Т.Б., Надиров Н.К. Особенности изомеризационных процессов при радиационно-термической переработке Каражанбасской нефти // Нефть и газ Республики Казахстан. 2000. № 2. С.65.
9. Предпатент № 12711 РК. Анионит на основе высокосмолистой нефти // Ергожин Е.Е., Базарбаева К.Ж., Бектенов Н.А. Опубликовано 17.02.2003.
10. Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Мекебаева А.К., Базарбаева К.Ж., Кожагулова Ж. Азот-, фосфор- и серосодержащие сорбенты на основе сополимеров эпоксиакрилатов для сорбции ионов металлов // Тезисы докладов I Международной конференции «Нефтегазоносность Казахстана». Атырау, 19-22 сентября, 2001. С.79.

DISCORD, ZOOM ПЛАТФОРМАЛАРЫН ҚОЛДАНЫП, ОРГАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ПОЛИМЕРЛІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ ҚАШЫҚТЫҚТА ОҚЫТУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Бектенов Н.А., Кужакова Т.Т., Садыков Қ.А.

*Қазақстан, Алматы қаласы, Абай атындағы Қазақ Ұлттық Педагогикалық университеті,
bektenbna@gmail.com, tursynai88@mail.ru, kanat.sadykov.80@bk.ru*

Қазіргідей білім мен техника дамыған заманда ғылым мен инновациялық технологияның дамуы арқасында заманауи жетістіктерге негізделген қашықтықтан білім беру жүйесі маңызды рөл атқарып отыр. Оның үстіне әлемде болып жатқан жұқпалы дерттің алдын алу мақсатында барлық университеттер қашықтықтан оқуға көшті.

Қашықтықтан оқыту технологиясы-оқу үрдісі кезінде білім алушылар мен оқытушылар арасында интерактивті өзара іс-әрекетте оқытылып, материалдың негізгі көлемін білім алушыларға жеткізуді қамтамасыз ететін, оқылған материалдарды меңгеру бойынша, сонымен бірге оқу үрдісі барысындағы білім алушылардың өз бетімен жұмыс істеуіне мүмкіндік беретін ақпараттық технология.

Қашықтан оқыту-компьютерлік және телекоммуникациялық технологияларға негізделген оқытудың құралдары мен түрлері, білім беру үрдісінде үздік дәстүрлі және инновациялық әдістер қолданылатын, күндізгі және сырттай білім алу ретінде білімді қабылдау түрі болып табылады.

Қашықтықтан оқыту кезіндегі білім беру үрдісінің негізін жеке кесте бойынша өзіне ыңғайлы жерде оқуға мүмкіндігі болатын, оқытудың арнайы құралдар жиынтығы өзінде бола отырып, электронды және қарапайым пошта, телефон арқылы оқытушылармен келісілген байланыс жасауына, сонымен қатар, күндізгі бөлімде де мүмкіндігі болатын, білім алушының мақсатқа бағытталған және бақыланатын қарқынды өзіндік жұмысын құрайды. Қашықтықтан оқыту білім жүйесі жоқшылыққа, географиялық немесе уақытша оқшаулануға қатысты себептермен, әлеуметтік қорғаны жоқ және денсаулығына байланысты білім мекемелеріне бару мүмкіндігі жоқ немесе өндірістік және жеке жұмыстары болу себебінен, ешкімнің оқуға мүмкіндігін шектеуге болмайды деген гуманистік қағидаларға жауап береді [1].

Қашықтықтан білім беру-жаңа ақпараттық технологиялар мен мультимедиялық жүйелер негізінде күндізгі, күндізгі-сырттай, кешкі және сырттай оқытудың элементтері үйлестірілген ерекше, жетілген түрі. Қазіргі замандағы телекоммуникациялық және электронды басылымдар дәстүрлі оқыту түрінің барлық құндылықтарын сақтай отырып, кемшіліктерін жеңіп шығуға мүмкіндік береді.

Қашықтықтан білім беру жүйесін дамытудың ең негізгі мақсаттарының бірі – білім алушылардың кез-келген колледждер мен университеттердегі оқу бағдарламасы бойынша білім алуға, мүмкіндігі шектеулі жандарға, жұмыс бабымен жұмыстан шығуға мүмкіндігі болмайтын жандарға, бала күтімімен отырған аналарға білімін арттыруға жағдай туғызу және білім берудің ақпараттық жүйесін құру арқылы студенттер мен магистранттардың білім деңгейінің дәрежесін жоғарылату.

Міндеттері:

- органикалық және полимерлі қосылыстарды қашықтықтан оқыту;
- органикалық және полимерді қосылыстардың алынуын, химиялық қасиеттерін тәжірибе жүзінде көрсету;
- интербелсенді әдіс-тәсілдерді пайдаланып, білім алушылардың органикалық және полимерлі қосылыстар жөнінде білім сапасын арттыру.

Елімізде білім беру саласында жаңа ІТ технологияларды қолдану басты мақсат болып отыр. Ол тек қана техникалық құрал емес, сонымен бірге жаңа ақпараттық, коммуникациялық технология және білім беру жүйесіндегі сабақ берудің жаңаша әдісі болып отыр. Қазіргі білім жүйесінің ерекшелігі – тек біліммен қаруландырып қана қоймай, өздігінен білім алуды дамыта отырып, үздіксіз өз бетінше өрлеуіне қажеттілік тудыру.

Елбасы Нұрсұлтан Әбішұлы Назарбаевтың Қазақстан халқына Жолдауында 10 міндетті атап айтты. Соның ішіндегі жетінші міндетінде «Адами капитал – жаңғыру негізі. Білім берудің жаңа сапасы. Жоғары білім беру ісінде жасанды интеллектпен және «үлкен деректермен» жұмыс істеу үшін ақпараттық технологиялар бойынша білім алған түлектер санын көбейту керек. Оқытудың мазмұндылығы заманауи техникалық тұрғыдан қолдау көрсету арқылы үйлесімді түрде толықтырылуға тиіс. Цифрлық білім беру ресурстарын дамыту, кең жолақты интернетке қосу және мектептерімізді видео құрылғылармен жабдықтау жұмыстарын жалғастыру қажет», делінген. Сонымен қатар цифрлық технология енгізу жүргізіліп жатыр. Бүгінгі күнде елімізде 3D принтер, онлайн - сауда, мобильді банкинг, цифрлық қызмет көрсету секілді денсаулық сақтау, білім беру ісінде қолданылатын басқа да перспективті салалар дамып келеді. Бұл мақсатқа жету үшін бүгінгі күндегі ұстаздың алдында тұрған міндет білім алушыларды интернет ресурстарын пайдаланып, ақпараттық технологияның көмегімен оқыту.

Қазір «Ғасырдың мектебі мен мұғалімі қандай болу керек?» деген негізгі сұраққа жауап ізделуде. Білім берудің ұлттық моделіне көшкен қазіргі мектепке ойшыл, зерттеуші, тәжірибелік қызметте педагогикалық үйлестіруді шебер меңгерген іскер мұғалім қажет екендігі аз айтылып жүрген жоқ. Қазір заман да, қоғам да өзгерген. Бүгінгі балалардың мақсаттары да, құндылықтары да, идеялары да бұрынғыдан мүлде басқаша. Өйткені олар – өзінің болашағына тиімділік тұрғысынан қарайтын, іскерлікке бейім, жоғары талап қоя білетін адамдар. Олай болса, бұл қоғам кез - келген педагогтан өз пәнінің терең білгірі ғана болу емес, теориялық, нормативтік – құқықтық, психологиялық – педагогикалық, дидактикалық әдістемелік тұрғыдан сауатты және ақпараттық компьютерлік технология құралдарының мүмкіндіктерін жан – жақты игерген ақпараттық құзырлығы қалыптасқан маман болуын талап етіп отыр.

Сапалы білімді меңгеруге талпынған қазіргі жастардың жаңа технологияның барлық түрлерін пайдалануға толыққанды мүмкіндігі бар. Себебі, оқу үдерісін ұйымдастырудың жаңа формасының бірі – қашықтықтан оқыту технологиялары арқылы оқыту екенін жоғарыда айтып өттік.

Сондай-ақ, қашықтықтан оқытудың жетістігі – оқытушының өзінің қатысуынсыз студенттер назарын өзінен тыс қалдырмайтын қабілеттілігіне байланысты. Жаңа тақырып бойынша берілетін материал баспаға шығарылған түрде қашықтан оқыту курсына электрондық түрде немесе электрондық оқулық түрінде беріледі. Жаңа тақырыпты бұлай баяндау кезінде сабақтың басты элементі форум немесе чат болып табылады. Мұндай баяндаулар алдын-ала жоспарланып, алдын-ала даярланған сценарий бойынша жүргізіледі. Оқу үрдісіне тьютор белсенді қатысады. Қашықтықтан оқытуда жаңа материалды баяндаудың тағы бір нұсқасы – виртуалды шебер. Әдетте оқу материалын баяндау және талқылау бір мезгілде жүргізіледі.

Қашықтықтан оқу – жұмыстан қол үзбей қолайлы уақытта кез келген жерде ақпараттық-коммуникациялық технологиялар көмегімен оқу. Қашықтықтан оқытуды ұйымдастырудағы маңызды кезең виртуальдық (синхрондық немесе а-синхрондық) өзара іс-қимыл.

Синхрондық деп аталатын өзара іс-қимыл студент пен оқытушының нақты уақыт режиміндегі қатынасты қарастырады. Яғни студент пен оқытушы бір-бірін виртуалды көре отырып, өздерін толғандырған сұрақтарға студенттер нақты іс-әрекетпен немесе практикалық тұрғыда көріне отырып, жауап береді. Асинхрондық өзара іс-қимыл студент пен оқытушы нақты уақытта қарым-қатынаста болмаған жағдайда жүзеге асырылады, бұл жағдайда қашықтан оқытудағы байланыстар жіберу тізімдерінің немесе теле конференциялардың көмегімен электрондық пошта бойынша хат алмасу арқылы ұйымдастырылады. Оқытушының кеңесі (синхрондық немесе а синхрондық) – қашықтан оқытуды орындаудың міндетті шарттары [2].

Қашықтықтан оқыту үшін онлайн-платформаларды қолдану жоғары оқу орындарының әлемдік қызығушылығына бағытталуы және пандемия жағдайына

байланысты білім беру процесінің сапасын арттыру, білім беру ортасының мүмкіндіктерін кеңейту және студенттерді оқытудың тиімділігін арттыруға мүмкіндік туғызды [3]. Онлайн платформаларды қолдану бір жағынан қашықтықтан оқытуда Қазақстандық тәжірибені жүйелеуге, басқа жағынан шетелдік және жетекші ресейлік университеттердің тәжірибесі мен мүмкіндіктерін білім беру жүйесіне біріктіруге жағдай жасайды.

Американдық Gallup қоғамдық пікір институтының нәтижелері бойынша, онлайн білім беретін АҚШ университеттерінің саны 2002 жылдан бастап 2012 жылға дейін 70% - ға дейін өсті. Пандемия кезінде АҚШ университеттерінің 90% - дан астамы онлайн-оқытуды амалсыз шара ретінде ғана емес, ЖОО-ның “Стратегиялық даму” бағыты ретінде де жүргізеді [4].

АҚШ университеттері (Princeton University, Boston University, Stanford University, University of Maryland, Massachusetts Institute және т.б.) blackboard платформаларын белсенді қолданады: Blackboard Learn, lackboard Collaborate Blackboard Mobile, бірыңғай онлайн ортаны құруға және оқу процесін оңтайландыруға мүмкіндік береді [5].

Массачусетс технологиялық институтында құрылған (Massachusetts Institute of Technology), MIT Open Courseware платформасы әлемнің әртүрлі тілдерінде 2000-нан астам курстарды ұсынады [6].

Мэриленд штатының университеті (University of Maryland) студенттердің оқу материалдары негізінде танысқан оқытушымен тақырып бойынша және одан кейінгі онлайн сабақтарды алдын-ала чатта талқылау арқылы теориялық материалмен өз бетінше танысудың өнімділігін арттыратын аудиториялық сабақтарды ұйымдастыруға мүмкіндік беретін аралас оқыту моделін қолданады [7]. 2012 жылы Берлинде онлайн-оқытудың ресурстық орталығы құрылды, оның жұмысы арқасында еркін тыңдаушылар мен студенттер курстар мен оқу бағдарламаларын қашықтықтан оқыды [8].

Органикалық және полимерлі қосылыстарды оқытудың негізгі мақсаты дәрісте алған білімді бекіту және тереңдету, практикалық іскерлікке үйрену, тәжірибелердің нәтижелерін сандық іздеу, студенттерді жоғарғы молекулалық қосылыстар химиясында теориялық негіздердің теңдеулері мен формулаларымен ғана шектелмей, сонымен қатар нақты есептерді шығаруда практикалық дағды мен алған білімдерді жүзеге асырып, қолдана білу болып табылады.

Осылайша, жоғарыда айтылғандарды дамыту үшін дағдылар тұрғысынан ең нәтижелі онлайн-платформалардың келесі мүмкіндіктерін айтуға болады:

- жалпы сабаққа арналған үлкен аудитория, топтарға, жұптарға бөлісу мүмкіндігі;
- түсініктеме беру, сұрақтар қою мүмкіндігі;
- бәріне бағытталған көп арналы сөйлеу әрекетінің түрлері (жазу, сөйлеу, тыңдау, оқу);
- дәстүрлі әдістерден басқа қолдану, оқытудың интерактивті әдістерін;
- электрондық оқу материалдарын, интерактивті тақтаны пайдалану мүмкіндігі;
- студенттердің үлгерімін бақылау функциясы және тікелей бағалау мүмкіндігі [9].

«Тілдарын» облыстық тілдерді оқыту орталығы қашықтықтан оқытудың бірнеше платформаларының ішінде, мемлекеттік қызметшілер мен бюджет саласының қызметкерлерін, ересектерді оқытуда ең тиімді платформа ретінде «Zoom» бағдарламасының мүмкіндіктерін қарастырып, оны тиімді пайдалану көздерін жіті зерделеді. Алдымен орталық мамандары «Zoom» бағдарламасының тиімді тұстарын меңгеріп, оны аудандық, қалалық тілдерді оқыту орталықтарының оқытушыларына оқу-әдістемелік көмек көрсету мақсатында онлайн вебинар өткізді. «Zoom» бағдарламасы арқылы сабақ өткізу, вебинар, семинар өткізу өте тиімді. Себебі, оқытушының сабағына бір мезетте тыңдаушылар қатысып, слайд арқылы берілген тақырыпты көріп, тыңдап, кері байланыс жасауына да мүмкіндік беріледі. «Zoom» бағдарламасын пайдалану үшін оқытушы мен тыңдаушыға кең жолақты интернет, компьютерге немесе смартфонға жүктелген бағдарлама болуы шарт.

Тиісінше, органикалық және полимерлі қосылыстарды қашықтықтан оқыту шеңберінде нақты теориялық білім алып, оны тәжірибеде, алдағы болашақ жұмыстарда

қолдану үшін ЖОО-да ZOOM платформасы белсенді пайдаланылады, ол арқылы бейнеконференциялар, вебинарлар және онлайн сабақтар жүргізуге болады.

Оқыту барысында Zoom платформасында бейнеконференцияларды қолданудың артықшылықтарын қарастырамыз.

1. Чат хабарламаларымен алмасу, сондай-ақ сақтау және одан кейінгі сабаққа қатыспаған студенттер көруге мүмкіндігі болатын бейнеконференция құру және онлайн режимінде сабақ өткізу.

2. Breakout функциясы, бөлмелері немесе сессиялық залдар, жұптық немесе топтық жұмыс. Бұл функцияның мәні-жұптар немесе топтар жеке сессия залында болады және басқаларды естімейді. Мұғалім үшін бұл функция студенттерді залдарға таратуға, белгілі бір залға баруға, залды жабуға және студенттерді жалпы бөлмеге қайтаруға мүмкіндік береді [8].

3. Чатқа оқу материалдарына, бақылау материалдарына сілтемелер жіберу, нұсқалар бойынша тесттер (шектеу функциясы сілтемені топқа да, белгілі бір адамға да жіберуге мүмкіндік береді).

4. Экранның көрсету функциясы оқытушы экранынан студенттер экрандарына презентация, бейне және басқа материалдарды көрсетуге мүмкіндік береді

5. Түсініктеме функциясы студенттердің назарын белгілі бір жаттығуға аудару үшін мәтін/схема/сурет фрагменттерін таңдауға мүмкіндік береді, мысалы, "формулаға байланысты оның атауын жалғаңыз".

6. Интерактивті тақта тақырып бойынша барлық қажетті ақпарат көрсетуге мүмкіндік береді.

Өз кезегінде, органикалық және полимерлі қосылыстар химиясын оқыту кезінде вебинарлар форматын қолдану коммуникативтік құзыреттілікті дамыту және жетілдіру қажеттілігіне байланысты студенттер нақты уақыт режимінде бір-бірімен білім алмасады.

- Қонақтарды шақыру (сарапшылар, университеттің басқа ұстаздары, Қазақстандық, шетелдік университеттердің профессорлары және т. б.);

- вебинар жазбасын сақтау;

- сауалнамалар, сұхбаттар және олардың онлайн-трансляцияларын жүргізу мүмкіндіктері бар [9].

Іс жүзінде химияны оқыту процесінде вебинарлардың бірнеше түрлерін ұйымдастыруға болады.

Қарапайым типтегі вебинар дәрістік сипаттағы сабақтарға сәйкес келеді. Оқытушы тек гарнитура мен презентация слайдтарын қолдана отырып, тыңдаушыларды тақырыппен, өзекті ақпаратпен таныстырады. Студенттер дәріс аяқталғаннан кейін чатта тақырып бойынша сұрақтар қоя алады.

Панельдік пікірталас форматындағы вебинар. Ол бір модератордың (мұғалім/студент/қонақ болуы мүмкін) және бірнеше сарапшылардың (шақырылған қонақтар) болуын болжайды. Вебинар барысында модератор сарапшылар мен студенттер тобына талқылау мен сұрақтарды ұйымдастыру арқылы оның өткізілу барысын бақылайды. Бұл вебинар тақырыппен және белгілі бір сұраққа қатысты бірнеше көзқарастармен танысуға мүмкіндік береді [10].

Қашықтағы қонақтың қатысуымен өткізілетін вебинар, мысалы, зертханаларға, завод-фабрикаларға виртуалды экскурсия жасауға болады. Мысалы, ZOOM онлайн платформасының ұялы телефондармен үйлесімділігі зертхана, завод қызметкеріне ешқандай қиындықсыз өз телефонынан экскурсия жүргізуге мүмкіндік береді [1,10]. Студенттер өз кезегінде үйден шықпай-ақ кез-келген өндіріс орындарын көріп, тақырыпты талқылап, түрлі сұрақтар қоя алады.

Сәйкесінше оқу бағдарламасына қосымша ретінде әлемнің кез-келген жерінен түрлі мамандардан дәріс алуға болады.

Яғни, топтың жетекші ұстазы басқа ЖОО/мектеп/колледж оқытушыларына сарапшы, ұстаз ретінде қатысуға немесе қонақ дәрісін өткізуге жүгіну мүмкіндігі бар. Осылайша,

ЖОО-да органикалық және полимерлі қосылыстарды қашықтықтан оқыту мақсатында онлайн платформаларды пайдалану келесі міндеттерді шешуге мүмкіндік береді:

- оқытудың жеке жоспары мен кестесін қалыптастыру;
- мүмкіндігі шектеулі студенттер үшін оқу мүмкіндігі;
- жобаларды іске асыруға командалық жұмысты ұйымдастыру;
- оқытудың коммуникативтік әдістерін қолдану (чаттар, конференциялар, дебаттар, дөңгелек үстелдер);

- ақпаратты үнемі жаңартып отыру, оны әртүрлі көздерден уақтылы алу, ақпаратты оңай қабылдау,

- практикаға бағытталған оқыту әдістерін қолдану (пікірталастар, жобалар, ынтымақтастықта оқыту, зерттеу қызметі);

- күндізгі, сырттай және қашықтықтан оқыту мүмкіндіктерін үйлестіретін бірыңғай білім беру процесі.

Сонымен қатар «Discord» бағдарламасыда өте қолайлы болып табылады. Оның негізгі артықшылықтары. Бағдарламада басқа бағдарламалардың ең жақсы тұстары жинақталған. Біріншіден, бұл қосымша тегін, ақылы түрлері жоқ, дыбыс шығаруы өте сапалы, уақыт шектеулігі жоқ, мысалы ұзақтығы 1,5 сағатты сабақты үзіліссіз өткізуге болады. Пандемияға дейін тегін серверге қатысушылар саны 11-мен шектелді, бірақ қазіргі әлемде болып жатқан жағдайға байланысты қосымшаны жасаушылар саны оны 50-ге дейін көбейтті.

Бұл бағдарлама бастапқыда ойын қоғамдастығы үшін жасалғанына қарамастан қазір Discord аудиториясының атқару қызметі әртүрлі. Екіншіден, енді серверді құру кезінде пайдаланушының оны бірден оқу тобын жасауға мүмкіндігі бар және ол бірқатар сөзсіз артықшылықтар береді: әр түрлі дауыстық және мәтіндік чаттар дайын болады. Осындай бөлу хаосты шектеуге және әңгіме тақырыптарын жүйелеуге мүмкіндік береді. Басты артықшылығы-сервер әкімшісі бұл чаттарды топтың қажеттіліктеріне сәйкес жасай алады, мысалы, қосымша материалдар және сынақ жүргізуге сұрақтар қосуға болады т. б.

Қазіргі жастар компьютерлік ойындарға жиі уақыт бөлетіндігінен оқу сыныбын дәл осы платформаға көшіру олар үшін қолайлы орта жасайды. Тек олар үшін маңызды іскерлік қарым-қатынас форматын бағыттау және қатаң реттеу керек.

Discord бағдарламасы кез-келген мобильді құрылғыдан қол жетімді, бұл барлық студенттерге телефонның микрофонын қолданып, сабаққа қатысуға мүмкіндік береді. Тіпті телефоннан да барлық мультимедиялық технологияларды қолдану арқылы сабаққа әртүрлілік қосуға экран демонстрациясы қол жетімді: бейнелерді қарау, тыңдау, презентацияларды көрсету және т. б.

Қорытындылай келе, бұл бағдарламаны пандемиядан кейін де классикалық сабақ барысында пайдалануға болады. Мысалы, миға шабуыл жасау үшін чат өте ыңғайлы, сабаққа қатысушылардың идеяларын немесе мұғалімнің құрылғысынан онлайн режимінде трансляция арқылы жасалған бейнелерді көре алады [11].

Әр оқытушының қызметінде қашықтықтан оқытуды қалай ұйымдастыруға болады деген мәселе туындайды. Қашықтықтан сабақтарды қызықты және тиімді ету үшін қандай ресурстарды, қызметтерді таңдау керек.

Мультимедиялық интерактивті оқу материалдарын жасау үшін өте ыңғайлы және қарапайым Қосымша Web 2.0 LearningApps.org. болып табылады. Конструктор LearningApps.org. оқыту мен оқыту процесін интерактивті модульдер арқылы жүзеге асыруға арналған қосымша болып табылады. Қолданыстағы модульдер оқу мазмұнына тікелей енгізілуі мүмкін, сонымен қатар оларды жедел режимде өзгертуге немесе жасауға болады. Бұл қосымшаның мақсаты-интерактивті блоктарды жинау және оларды көпшілікке қол жетімді ету мүмкіндігі.

[Http://learningapps.org/](http://learningapps.org/) сайтында әр түрлі пәндерден нақты тақырыптар бойынша дайын жаттығулар жиналады. Ең бастысы, оқытушы бұл жаттығуларды өзі өзгерте алады немесе дайын күйінде қолдана алады. Жаттығулар төмендегідей әртүрлі формада ұсынылған:

- ашық жауап викториналары, жауап таңдау викториналары;
- салыстыру, билеуші және портрет, билеуші және оқиға тапсырмалары;
- мәтіндегі олқылықтарды толтыру тапсырмасы;
- тапсырмаларды картадан табу;
- кроссворд;
- аудио, бейне мазмұны;
- пазлдар әдісі.

Барлық тапсырмалар көрнекілікке арналған суреттермен және анимациялармен бірге жүреді, дұрыс емес жауап таңдалған жағдайда қате көрсетіледі, тағы да жауап беруге тырысуға болады.

«Kahoot» бағдарламасы - бұл студенттердің белгілі бір тақырып бойынша не білетінін/есте сақтайтынын білудің тамаша тәсілі.

- Kahoot көмегімен білім алушылардың білімге деген құштарлығы артады.
- Білім алушылардың білімдерінің прогресін қадағалауға болады. Ойыннан кейінгі есептерді студенттердің материалды қалай тиімді игергенін көру үшін пайдаланылады.
- Kahoot-ты сауалнама жүргізуге, талқылаулар жүргізуге, дауыс беруге қолдануға болады.

Kahoot бағдарламасының артықшылықтары:

- студенттер интернетке қосылған кез-келген құрылғыны қолдана алады: телефон, планшет, ноутбук немесе компьютер.
- қатысушылардың саны шектеусіз, сонымен қатар сіз жеке де, командада да ойнай алады.
- тапсырмаларға фотосуреттер мен бейнелерді қосуға болады.
- тапсырмалардың орындалу қарқынын өзіңіз таңдай аласыз, яғни оны топтың жылдамдығына байланысты өзгертуге болады.

Online Test Pad - тестілер, сауалнамалар, кроссвордтар, логикалық ойындар мен күрделі тапсырмаларды құруға арналған білім берудің онлайн қызметі. Online Test Pad бағдарламалық жасақтамасын пайдаланушыларға бұрын құрылған сауалнамалардың, тестілердің және кроссвордтардың кең базасы ұсынылған. Онлайн-тест құрастырушысы кез-келген күрделі тестін тез және оңай құруға мүмкіндік береді. Оның көмегімен әртүрлі тақырыптар бойынша тесттер құруға болады: оқушылар мен студенттердің білімін тексеру, психологиялық тестілеу, сауалнама жүргізу және т.б. [12].

Органикалық және полимерді қосылыстардың алынуын, химиялық қасиеттерін тәжірибе жүзінде «YOUTUBE» желісі арқылы онлайн сабақ беру барысында көрсетуге болады және де «Виртуальды лаборатория» бағдарламасы арқылы түрлі тәжірибелерді сабақ барысында жасауға болады, мысалы Model ChemLab, LabXchange, VirtuLab, LASSZONE.com бағдарламалары: органикалық химия пәнінде есептер шығару, формула жазу, реакция теңдеулерін жазып, теңестіру кезінде Padlet, Miro тақталарын қолдануға болады; ChemSketch бағдарламасы органикалық және полимерлі заттардың құрылысын құруға немесе олардың түрлі изомерлерін жазуға мүмкіндік береді; ACD/NMR Predictors органикалық химиямен айналысатындар үшін өте маңызды бағдарлама, ол арқылы ЯМР спектрларды көрсетуге болады; Orbital Viewer орбитальдарды салуға арналған бағдарлама; Acid Base Lab түрлі титрлеу тәжірибелерінің титрлеу қисықтарын есептеуге көмектеседі.

Сонымен, қашықтықтан оқыту технологиясы студенттердің тьютор (оқытушы-кеңесші) басқаруымен дербес оқуына негізделген. Семестр бойы кесте бойынша онлайн режимінде кеңестер беріледі. Сонымен қоса, студенттер бетпе-бет кеңестер немесе электрондық пошта арқылы кеңестер алуына болады. Емтихан алдында студенттермен аудиториялық сабақтар да жүргізіледі.

Қашықтықтан оқыту технологиясының артықшылықтары:

- Заман талабына сай ақпараттық-телекоммуникациялық технологиялар мен құралдарды қолдану
- Интерактивті әрекеттесу формалары

- Сапалы білім алу
- Уақытты және қаражатты үнемдеу
- Ыңғайлы уақытта оқу
- Территориялық шектеулер жоқ, әлемнің кез-келген жерінде жүріп, сабаққа қатысу мүмкіндігі бар және тек өз тұрғылықты жерінде емес, кез-келген басқа қалаларда, басқа елдерде білім алуға көп мүмкіншілік бар.
- Егер ауа-райы бұзылып, сақтану мақсатында оқудан босатылып жатырса, қашықтықтан оқытудың оған еш қатысы болмайды.
- Денсаулық күйі бойынша шектеулер жоқ.
- Қашықтықтан оқытудың өзіне тән кемшіліктері де бар.
- Егер электр тоғы өшіп қалса, немесе компьютерде ақау болса, маңызды семинар кезінде интернет желісі нашарлап кетсе, қиындық туғызады.
- Университет өміріне белсене араласа алмайды [13,14].
- «...Адамзат үшін ХХІ ғасыр жаңа технологиялардың ғасыры болмақ, ал осы жаңа технологияларды жүзеге асырып, өмірге енгізу, игеру және жетілдіру - бүгінгі жас ұрпақтың қолында ... Ал жас ұрпақтың тағдыры – ұстаздардың қолында»” – деп елбасымыз Н. Назарбаев айтып өтті. Сондықтан ХХІ ғасырда оқытудың онлайн тәсілін алға қарай дамыта беруіміз қажет.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Игибаева А.К., Дюсенбаева А.Т. Жоғары мектеп педагогикасы: оқу құралы / Электрон. текстовые дан. 6,80 МБ. Алматы : TechSmith, 2019. 196 б.
2. Искаков К. Дистанционное образование: теория и практика / Алматы: Б. и., 2007. 232 с.
3. Астахова Н.И. Организация дистанционного обучения на основе ресурсов Интернета: учебное пособие для социологов / М.: Гос. ИРЯ им. А.С. Пушкина, 2005. 128 с.
4. Калимуллина О.В., Троценко И.В. Современные цифровые образовательные инструменты и цифровая компетентность: анализ существующих проблем и тенденций // Открытое образование. 2018. № 3. С. 61–73.
5. Bates T. (2015). Teaching in a Digital Age (Open Textbook). – URL: <http://opentextbc.ca/teachinginadigitalage/> (accessed at: 12.06.2020).
6. Grajek, S. The Digitization Of Higher Education: Charting the course (Educause Review) (12 December 2016). – URL: <https://er.educause.edu/articles/2016/12/the-digitization-of-highereducation-charting-the-course> (accessed at: 18.06.2020).
7. Zawacki-Richter O. & Latchem C. Exploring four decades of research in computers & education // Computers & Education. 2018. № 122. P. 136–152.
8. Fomina, A.S. Online education in a higher educational institution: methodologies, content, technologies // Society: sociology, psychology, pedagogy. 2016. No. 1. P. 101–106.
9. Смирнова Ж.В. Дистанционное образование как процесс управления обучением // Мир науки. 2017. Том 5, № 2. С. 1–7.
10. Романова, Н.Л. Онлайн-курсы как инновационная форма дистанционного обучения // Педагогика высшей школы. 2018. № 2. С. 5–8.
11. Ходенкова Э.В. Применение платформы Discord в качестве инструмента преподавания иностранного языка в вузе // The scientific heritage. 2020. No 57.
12. Старых В.А., Башмаков А.И. Моделирование компетенции в технологиях цифрового образования // Инновации. 2018. № 1. С. 64–71.
13. ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF DISTANCE LEARNING. Djalilova K.M. Педагогические науки <https://cyberleninka.ru/article/n/advantages-and-disadvantages-of-distance-learning/viewer>
14. Kegeyan S.E. Distance Learning: its Advantages and Disadvantages Kegeyan Svetlana Erihovna Sochi State University, Sochi.

ХИМИЯНЫҢ ІРГЕЛІ ҰҒЫМДАРЫ НЕГІЗІНДЕ ҒЫЛЫМИ ӘДІСТЕМЕ ҰЙЫМДАСТЫРУ ЖОЛДАРЫ

Досмагулова К.К.

Қазақстан, Арқалық қ., Ы.Алтынсарин атындағы Арқалық педагогикалық институты
aigera29_92@mail.ru

Таным үрдісінде теориялық түсініктеме таным теориясы арқылы беріледі, ол нысанды дүниетану үрдісі адам сана-сезіміндегі шындық құбылыстардың бейнесін көрсетеді. Таным теориясы бойынша танылмайтын заттар – тек құбылыста жоқ әлі де танылмаған заттар, ол да ертелі кеш танылады.

Оқушылардың білім алу мен дүниетаным қалыптастыру үрдісінде олардың логикалық заңдылықтарды пайдалана білу дағдыларын да дамыту керек.

Басқа ғылымдар сияқты бейорганикалық және органикалық химияны оқып-үйрену барысында оларды салыстыру, талдау мен синтез, дерексіздендіру, қорытындылау және тағы сол сияқты логикалық операцияларды пайдалануға тура келеді.

Алайда, білім беру мен дағдылар, ұғымдар қалыптастыру, дамудың қол жеткен деңгейіне қарамастан, бұл үрдістер әр уақытта дұрыс нәтиже бере бермейді. Оқушылар пікір айтқанда не логикалық ұғымдарды дәлелдегенде қателер жібереді. Логика мектепте оқу пәні ретінде өтілмейтіндіктен, оқушылардың логикалық ойлауын дамыту міндеті белгілі-бір дәрежеде оқу пәндерінің еншісіне тиеді. Заттар мен құбылыстарды танып-білудегі бірінші логикалық тәсіл – салыстыру, яғни зерттелетін нысандардың ұқсастықтары мен айырмашылықтарың айқындау. Затты түсіну – ең алдымен оны басқалардан ажыратып айқындау, оған туыстас заттардың ұқсастық пен айырмашылықтарын саралау керек. Мысалы метан, этан-алқандар, ал этилен мен ацетилен-алкендер, олар ковалентті, және П-байланыстар түзеді, құрылымдық изомерлері бар. Олардың қасиеттерін сызбанұсқа түрінде көрсеткенде салыстыру тәсілі жеңілдетіліп, оның көрнекілігі артады [1].

Таным үрдісінде талдау мен синтез тәсілдерінің, рөлі күшті. Талдау үрдісінде затты элементтерге бөлшектеп, одан әрі элементтер бойынша зерттейді. Ал синтез – бөлшектенген бөліктерді біріктіреді. Талдау жинақтау тәсілі заттар мен құбылыстарды терендей әрі жан-жақты танып білуге мүл береді. Химияны оқып-үйренуде елеуліні-елеусіздей маңыздыны-маңызсыздан, анықтаушыны-қосалқыдан үнемі ажыратып отыруға тура келеді.

Заттарды жеке бөлшектерге ажырату, оларды басқа көптеген заттардан дерексіздендіру – бұл дерексіздендіру үрдісі. Дерексіздендіре білмейінше, ұғымдарды қалыптастыру мүмкін емес, өйткені ол ұғымдар осы кластағы барлық заттардың жалпы мәнді белгілерін анықтау нәтижесінде түзіледі. Мәселен, ол затты салыстырғанда физикалық қасиеттеріне тоқталып, құрылысын немесе химиялық қасиеттерін тым жалпылама сөз етеді.

Логикалық қорытындылау тәсілі жекеден жалпыға көшіп, танып-білуге мүмкіндік береді. Ғылыми ұғымды қалыптастыру үшін, жеке заттардың елеулі белгілерін бөліп көрсету дерексіздендіру жеткіліксіз, бұл белгілердің қайсысы сол кластағы заттардың барлығына қатысты екенін анықтау қажет. Логикалық қорытындылау заттар класы жөніндегі не гомологиялық қатарлар жайлы ұғымдарды қалыптастыруға неғұрлым жиі қолданылады.

Химиялық ұғымдардың қалыптастыру бір мезгілдік нәрсе емес, олар пәнді одан әрі оқып-үйрену үрдісінде дамиды, жаңа белгілермен ұғымдар байып, түсіндірілуі терендейді. Ұғымдарды қалыптастыру үш кезеңнен тұрады: бірінші иірілік кезеңі, ол – қалыптастыратын ұғымның тірегі; екінші кезеңде ұғымды алғаш қалыптасуы іске асырылады; ал үшінші кезеңде ұғымды кейінгі таным үрдісінде қолданумен және көлемі мен мазмұны бойынша оны дамытуын сипатталады.

Орта мектептегі химия курсы оқытуда ұғымдар қалыптастыру теориясының дамуына атақты орыс химигі – әдіскер В.Н.Верховский елеулі еңбек сіңірді. Көптеген әдістемелік еңбектердің авторы С. Г. Шаповаленко химиялық ұғымдарды қалыптастыруда айтарлықтай үлес қосты.

XIX ғасырдың соңы мен XX ғасырдың басында химияда бұрынан қалыптасқан генетикалық байланыс ұғымын заттың құрлыс жөніндегі ұғымдар алмастырды. Атомның құрылысын зерттеуге баса назар аударылды, соның нәтижесінде кванттық-механикалық түсініктер теориясы пайда болды. Ол заттың ішкі құрылысын тереңірек зерттеуге баса назар аударды. Сөйтіп, атом-молекулалық ілім, құрамның тұрақтылық, массаның сақталу заңы, химиялық элементтердің периодтық заңы, органикалық қосылыстардың құрылыс теориясы т.б. пайда болды [2].

Химияны оқыту, білім беру және тәрбиелеу мақсаттарының бірі – оқушыларға химияны саналы, жүйелі әрі баянды меңгерту. Ол ұғымдар жүйесін дұрыс меңгеруге байланысты.

Білім - заттар мен қосылыстардың елеулі белгілері мен олардың өзара байланыстары туралы ғылыми ұғымдардан құралады. Ұғымдарды меңгеру арқылы оқушылар болмысты танып-біледі, өмірлік қажетіне пайдаланады. Болмысты танып-білудің басты кезеңі – заттар мен құбылысты сезіну және түйсіну. Түйсінуден заттарды тұтас бейнелейтін қабылдау пайда болады. Қабылдаудың негізінде адам ойында бейне түрінде сақталатын елестер туады.

Мәселен, біз сыныпта үстел үстіне қойылған конус тәрізді құты мен өлшеуіш цилиндрді көрдік, біздің санамызда бұл заттарға қабылдау болды. Сыныптан шыққаннан кейін біз ол құты мен цилиндрді көрмейміз, бірақ біздің санамызда олардың бейнесі сақталады.

Олай болса, ұғым-ақиқат нәрсенің жалпы және елеулі белгілерін ғана бейнелейді. Елеулі белгілер заттарды сипаттауға және оны танып-білуге мүмкіндік береді. Заттардың елеусіз белгілері оны басқа заттардан айыруға және танып-білуге мүмкіндік бермейді.

Химиялық заттар, құбылыстар бірімен-бірі тығыз байланысты ұғымдар жүйесінен тұрады, оларды жете түсінбей, ғылымның мазмұнын игеруге толық мүмкіндік болмайды. Орта мектептің бейорганикалық, органикалық, жалпы химия курсы мен меңгеруде алғашқы химиялық ұғымдарды жете түсінудің оқу-тәрбиелік маңызы өте зор.

Философиялық таным теориясы тұрғысынан алғанда ұғым заттың мазмұны немесе құбылыс туралы түйінді ойды көрсетеді. Құбылыстар мен заңдарға тән белгілер мен елеулі қасиеттерін даралап көрсету ұғымның негізіне саналады, сонымен қатар әрбір заттың басқа заттар тобымен ұқсастығы, айырмашылығы бар, сол арқылы анықталады.

Химияда "зат" деген ұғымның мәні аса кең әрі терең. Бұл жөнінде дұрыс түсінік беру үшін оны ең жақта "туыстық" түсінікке жақындататын анықтама (балама) беріп, басты белгілерін көрсету керек. Жақын түсінік "материя" – бұл оқушыларға қиындау түсінік. Заттарды оқып-үйрену, анығын айтқанда "көзбен көруден басталады", бірақ көзбек көруге болмайтын да ұғымдар бар, олар басқа белгімен салыстыру арқылы меңгеріледі. Оқулықта физикалық дене құралатын "материал" зат деп аталады деп берілген, бірақ "материал" деген ұғым "зат" деген ұғымға балама да, туыс та бола алмайды. Затты тереңірек зерттеп-танудағы алғашқы заттың молекулалық құрылысымен танысу. Заттың молекулалық құрылысы жөніндегі алғашқы қарапайым мәліметтер – заттардың өзара байланысы және өзара тәуелділігі, оның құрамымен құрылысы жөніндегі сипаттамалар. Заттың негізгі қасиеті таза затқа ғана тән екені белгілі. Осыдан таза зат бірдей молекуладан құралады деген пікір қалыптасады. Алайда табиғатқа таза зат өте сирек кездеседі. Осыған орай химияның бір міндеті – оларды қоспадан бөліп алу, онда болатын бөгде заттардан тазарту [3].

Химияны оқытудың келесі кезеңінде заттардың құрамы мен ұрылысын таныстыру көзделеді. Барлық заттар өзгеріске ұшырайды, табиғатта өзгермейтін зат жоқ екенін білу арқылы оқушылардың дүние танымдық материалистік көзқарастары қалыптасады. Табиғат үнемі жаңарып дамуда; сан өзгерістері сапалық өзгерістерге айналады, ол заттың құрамы мен құрылысының өзгеруіне әкеліп соғады. Осы өзгерістер "химиялық құбылыс" немесе "химиялық реакция" деп аталып, жаңа ұғымдар береді. Сонымен бірге заттың ұсақ бөлшектерге молекула, одан ұсақ бөлшектер атомдар туралы мағлұмат беріледі. Молекула әр түрлі атомдардан құралған күрделі затты түзеді деп қарастырылады.

Күрделі заттар химиялық әрекеттесулер екеніне оқушылардың назарын аудару керек.

Осыдан кейін "қоспа" және "таза зат" ұғымдарына қайта оралып, күкірт пен темірдің қоспасы екі жай заттан – күкірт пен темірден түзіліген күкіртті темір, ал ол күкірт пен темірдің қосылу реакциясының өнімі – молекуланың бір түрінен құралған заттар мысалы екенін айту керек. Бұл қосылыстың өзіне тән қасиеті қасиеті бар, бірақ онда жай заттар күкірт пен темірдің қасиеті жоқ. Тап осы тәрізді сынап оксидінде металл снаптың газ тәрізді оттектің де қасиеті болмайды. Осы мысалдар арқылы "қоспа" мен "химиялық қосылыстың" арасындағы айырмашылықты ажырата білуге болады.

Химиялық реакция нәтижесінде шыққан жаңа заттар алғашқы алынған бастапқы заттарға қасиеті жағынан ешбір ұқсастығы болмайды. Осы ұғымдардың негізінде, химиялық "элемент" жөніндегі жаңа ұғым қалыптасады. Заттың бәрі молекуладан құралмайды деген түсінік беру кинетика заңдарына қайшы емес, қайта оның мазмұнын толықтыра түседі

Ұғым – бұл пән мен құбылыстың бейнелеу формасы, олардың өмір сүру белгілері мен қатысы. Ұғымның мазмұны сөз арқылы түсіндіріледі, ол - ғылымның шартты белгілері.

Ұғым шындықты белгілер арқылы бейнелейді.

Ұғым біріне-бірі қарама-қарсы әрі біріне-бірі байланысты екі мән: көлем мен мазмұннан тұрады. көлем ұғымның сандық жағын көрсетеді. Көлем мен мазмұн ұғымның логикалық сипатын да көрсетеді. Білімнің дамуына сәйкес оның көлемі кенейіп, мазмұны терендей түседі, басқа ұғымдарға сәйкес өзгеріп отырады. Ұғымның құрылысы оның белгілеріне байланысты.

Көптеген химиялық ұғымдарды бір-бірінен шатастырып алмау үшін оларды жүйелеу-жіктеудің маңызы өте зор. Дегенмен нақтылап айтсақ осы уақытқа дейін химиялық ұғымдарды жүйелеп-жіктеуде бірыңғай әмбебаптық жоқ. Химиядан сабақ беру кезінде жалпы логикалық және дидактикалық ұғымдар жүйесі кеңірек қолданылады. Ұғымдарды химиялық және әдістемелік жағынан жүйелеуге талпынушылық бар. Ол оқылатын нысанға және оқыту ерекшеліктеріне сәйкес химиялық мазмұнына қарай жүргізіледі. Олар берілетін химиялық білімнің салалар негізінде: бейорганикалық, органикалық, аналитикалық, технологиялық, геохимиялық, биохимиялық, т.б. болып жасалуда.

Әлемдік өркениеттің, ғылым мен техниканың қарыштап өсуі, үздіксіз алға жылжуына байланысты химия ғылымының да рөлі барған сайын арта түсуде. Сондықтан ол өзге де ғылым салалармен астасып, адамзат қоғамының дамуына игі әсерін тигізуде. Ендеше осы заманға ғылыми-техникалық прогрестің көшіне ілесу үшін міндетті түрде химия ғылымынан жан-жақты хабардар болу керек.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Нұғыманов И., Шоқыбаев Ж.Ә., Өнербаева З.О. Химияны оқыту әдістемесі. Алматы, Print's, 2005. Б. 18–22.
2. Құрманов М. Интербелсенді әдістерді жоғары оқу орындарында қолдану. М: Алматы, 2001. Б. 148–152.
3. Ниязбаева А. И. Химия пәні мұғалімдері үшін интернет желісіндегі ақпараттар // Химия. 2011. №2. Б. 39–42.

NEW OXAZOLIDINE DERIVATIVES BASED ON BIOGENIC AMINES

Yerzhanova D.Y., Ibraev M.K.

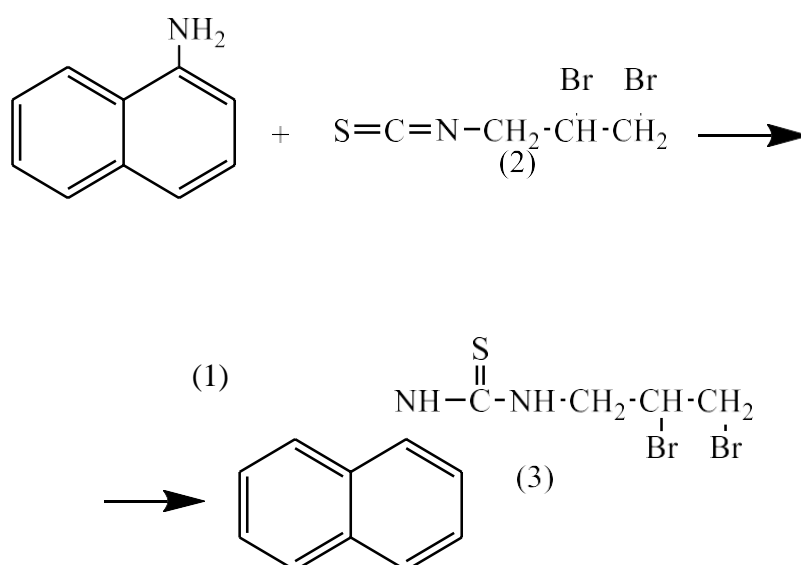
Kazakhstan, Karaganda, KTU, e-mail: saidiana_99@mail.ru

Amines are one of the most widespread classes in living organisms and, therefore, their derivatives practically all have one or another biological activity. In this regard, the search for new biogenic compounds based on them is the most promising.

For the synthesis of a new class of amine derivatives complex, we used α -naphthylamine (1) as a starting reagent, which, due to the presence of a free amino group, rather easily enters into nucleophilic addition reactions.

Another class of chemical compounds that is often used in the synthesis of biologically active substances is isothiocyanates, in our case –1,2-dibromo-3-isothiocyanatopropane (2).

Based on these compounds, we obtained a new thiourea derivative (3) based on naphthalene:



The resulting compound, 1-(2,3-dibromopropyl)-3-(naphthalen-1-yl)thiourea (3), due to several reaction centers, is an important synthon for obtaining new classes of organic compounds with high biological activity. Based on this compound, we have synthesized a number of new derivatives, including oxazolidine derivatives, based on biogenic amines: piperidine, morpholine and benzylamine.

1-(2,3-dibromopropyl)-3-(naphthalen-1-yl)thiourea (3). 0.1 mol of α -naphthylamine, dissolved in a sufficient amount of solvent with vigorous stirring and cooling the reaction mixture to a temperature of 0-5°C, is slowly added dropwise to 0.1 mol of 1,2-dibromo-3-isothiocyanatopropane for 1 hour, after removing the cold and stirred at room temperature for 4-5 hours. The yield of compound (3) was 91,9%. The substance has red-orange hue, which, when rubbed in diethyl ether, turns into a gray powder. It is a resinous and thick substance, which is readily soluble in ethyl alcohol and chloroform and insoluble in non-polar hydrocarbon solvents.

Oxazolidines contain in their structure systems of conjugated double bonds, a secondary amino group and an amide function. This demonstrates the ability of oxazolidines to undergo various chemical transformations, due to which we have the opportunity to obtain an effective new derivative.

Oxazolidines have a high bacteriostatic activity against gram-positive bacteria (*Bacillus subtilis*, *Enterococcus durans*), and also have aphicidal, fungicidal and insecticidal effects on the body.

Indications for use of oxazolidines:

- infections caused by multidrug-resistant G + cocci (MRSA and MRSE; Enterococcus spp., including vancomycin-resistant strains; S. pneumoniae);
- complicated and uncomplicated infections of the skin and soft tissues;
- community-acquired and nosocomial pneumonia;
- in case of proven or suspected concomitant gram-negative infection, additional administration of AMPs active against gram-negative flora is necessary.

Side effects: mainly allergic reactions.

General procedure for the preparation of amino derivatives (4-6). To dissolved in chloroform 0.01 mol of 1- (2,3-dibromopropyl) -3- (naphthalen-1-yl) thiourea, 0.02 mol of the corresponding amine dissolved in chloroform containing 0.02 mol of triethylamine as hydrogen bromide acceptor was dripped. After the addition, the mixture was stirred for 3-5 hours while heating at 40-50°C until the end of the reaction. The process was monitored using thin layer chromatography. The mixture was extracted three times with distilled water to remove hydrobromide and unreacted amines, after completion of the reaction, Separated on a separating funnel. The lower chloroform layer was left overnight over anhydrous sodium sulfate to remove excess moisture. The next day, the sodium sulfate precipitate was filtered off, washed with a small amount of absolute chloroform. Next, chloroform was distilled off under reduced pressure of a water-jet pump on a rotary evaporator to a small residue. After a while, a white precipitate of the target substance (4-6) precipitated, which was recrystallized from isopropyl alcohol. The yield was 81-84,5%.

Bibliography

1. Mashkovsky M.D. Medicines. 16th ed., Rev. and add. M.: Novaya Volna, 2012. 1216 p.
2. Alyautdin, R.N. Medicines / M.: AST, 2017. 288 p.

ЖЕЛАТИН НЕГІЗІНДЕ ПОЛИСАХАРИДТІ КАПСУЛАНЫ АЛУ

Ерлан Г.Е., Тюсюпова Б.Б., Тажибаева С.М., Керимбай Ф.Х.

Қазақстан, Алматы, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, erlan.gulzhan@mail.ru

Диабетпен күресудегі тиімді және жиі қолданылатын препарат - инсулин [1]. Қант диабетінің бастапқы кезеңінде инсулинді қолданудағы негізгі кедергілерінің бірі енгізілетін дәрінің қолайсыздығымен, науқастардың оны қабылдай алмауымен де байланыстырылады. Бұл кедергілер инсулиннің пероралды түрі қолжетімді болған кезде жойылуы мүмкін [2].

Пептидті, ақуызды дәрілік заттарды пероралды енгізу, оларды асқазан ортасында еруден және ішек жолынан өту кезінде қорғауды талап етеді [3].

Осыған орай, инсулиннің пероралды формасын дайындауда кең таралған, биологиялық ыдырауға бейім альгинат және желатин полимерлері негізінде капсулаларды алу және алынған капсулалардың модельді асқазан ішек жолдарының әр түрлі рН мәндеріне тәуелділігін зерттеу. Сонымен қатар желатиннің альгинат капсулаларының қышқыл және сілтілік ортадағы тұрақтылығына әсерін бақылау.

Альгинат капсулалары тігуші агент ерітіндісіне натрий альгинатының ерітіндісін тамшылатып тамызу арқылы ионотропты гель түзілу әдісімен алынды. Альгинат негізінде капсулалардың қышқылды және сілтілік ортадағы тұрақтылығын арттыру мақсатында желатинді мембранамен қапталынды.

Альгинат - желатин капсулаларының модельді асқазан ішек жолдарының әр түрлі рН мәндеріне тәуелділігі капсулалардың ісіну дәрежесін анықтау арқылы зерттелінді. Зерттеу нәтижесі бойынша альгинат - желатин капсулаларының ісіну дәрежесі альгинатты капсулалармен салыстырғанда жоғары болды. Бұл альгинатты капсуланы желатинді мембранамен қаптау капсуланың қышқылды ортада еруін төмендететіндігін көрсетеді.

Ақуыздар мен пептидтерді полиэлектролитті кешендерге инкапсуляциялау оларды ыдыраудан қорғайды [4]. Желатиннің амин топтары мен альгинаттың карбоксил топтарының электростатикалық өзара әрекеттесуі нәтижесінде полиэлектролитті кешендер пайда болуы мүмкін.

Тәжірибе барысында алынған мәліметтер рН 2-7 аралығында ерітінділердің лайлығының артатындығы анықталды, бұл желатиннің амин топтары мен альгинаттың карбоксил топтарының электростатикалық өзара әрекеттесуі нәтижесінде пайда болатын полиэлектролитті кешендердің пайда болуымен тұжырымдалады.

Полиэлектролитті кешеннің рН 2-7 мәндерінің аралығында түзілуі өз кезегінде капсулаларды алу, альгинат пен желатин асқазан ішек жолдары арқылы өткен кезден бастап әрекеттесуінде маңызды рөл атқарды.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

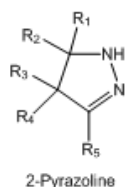
1. Herrero E.P., Alonso M.J., Csaba N. Polymer-based oral peptide nanomedicines, *Ther. Deliv.* 3 (2012) 657–668. <https://doi.org/10.4155/tde.12.40>.
2. Arbit E., M.D., F.A.C.S., The Physiological Rationale for Oral Insulin Administration, *Diabetes Technol. Ther.* 6 (2004) 510–517.
3. Coppi G., Iannuccelli V., Leo E., Bernabei M.T., Cameroni R. Chitosan-alginate microparticles as a protein carrier // *Drug Dev. Ind. Pharm.* 2001. 27. P.393–400. <https://doi.org/10.1081/DDC-100104314>.
4. Dragan E.S., Dinu M.V. Polysaccharides constructed hydrogels as vehicles for proteins and peptides // A review, *Carbohydr. Polym.* 2019. 225. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115210>.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СПИРОПИРАЗОЛИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЯДУ β -АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМОВ; ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Вологжанина А.В., Байгурсьнова Г.П., Ергалиева Э.М., Курмангалиева А.Б., Дюсембаева Г.Т., Узакова А.Б.

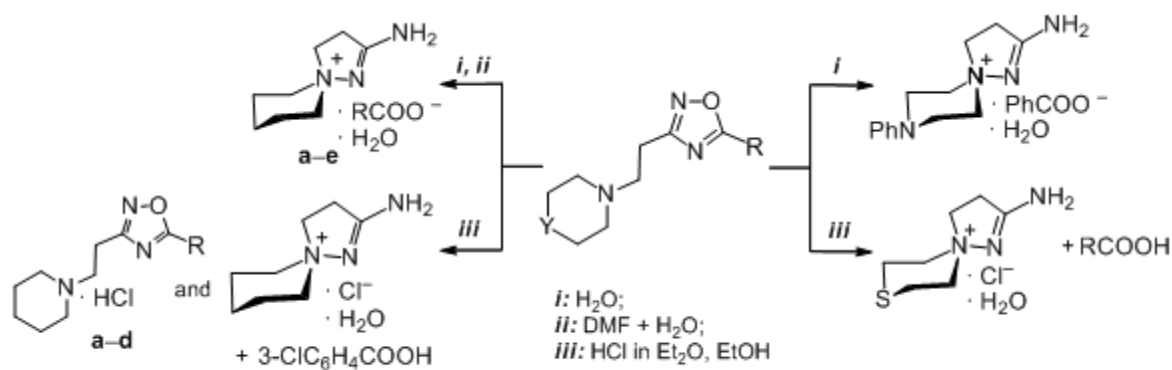
Казахстан, Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,
Россия, Москва, «ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»

Пиразолинсодержащие соединения действуют как активные фармацевтические ингредиенты таких коммерчески доступных лекарств, как аминопирин (аминофеназон; анальгетик и жаропонижающий агент), дипирон (метамизол, норамидопирин; анальгетик), антипирин (бензокаин; ненаркотический анальгетик, жаропонижающий и противоревматический агент), залеплон (снотворное и седативное средство), целекоксиб (акларекс, целебрекс; противовоспалительное и противоревматическое средство), аллопуринол (ингибитор ксантиноксидазы) [1]. Следовательно, в группе производных пиразолина всегда существует потребность в новых молекулах и улучшенных синтетических методах. Пятичленный пиразолиновый гетероцикл содержит два соседних атома азота. Подавляющее большинство биологически активных пиразолинов представляют собой 2-пиразолины:



В своей работе, связанной с химическими превращениями β -аминопропиоамидоксимов, мы обнаружили подходы, которые позволяют получать пиразолиновые системы. Практический интерес к классу производных β -аминопропиоамидоксима поддерживается их выраженным местноанестезирующим, противотуберкулезным и противодиабетическим действием [2–4].

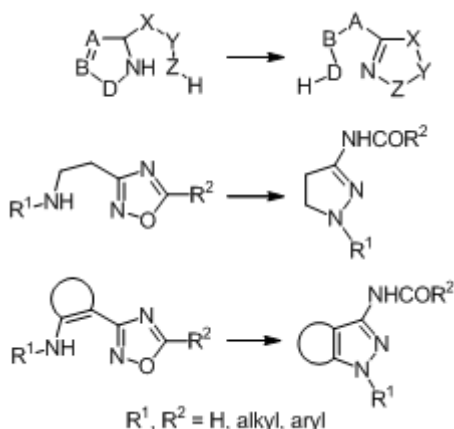
Анализ стабильности биологически активных соединений требует точного определения их структуры. Мы обнаружили, что 5-арил-3-(2-аминоэтил)-1,2,4-оксадиазолы обычно нестабильны в присутствии кислот и оснований и перегруппировываются в соли соединений (бензоаты или хлориды) спиропиразолиния. Следовательно, существует значительная вероятность того, что именно перегруппированным продуктам следует приписать наблюдаемую биологическую активность, а не первично взятым на скрининг 5-арил-3-(2-аминоэтил)-1,2,4-оксадиазолам [5–7].



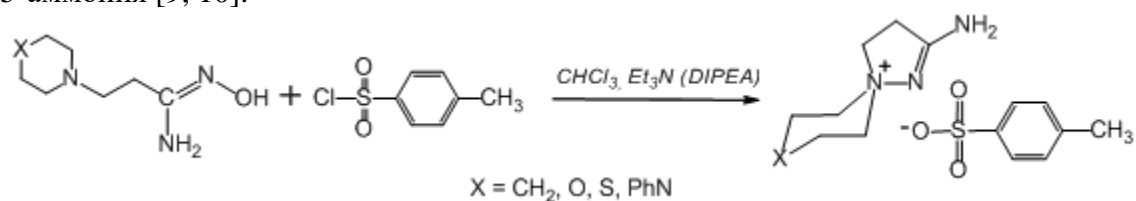
Y = CH_2 , O, S, PhN; R = 4-MeOC₆H₄ (a), 4-MeC₆H₄ (b), Ph (c), 4-BrC₆H₄ (d), 3-ClC₆H₄ (e)

Эти факты согласуются с известной для 3,5-замещенных 1,2,4-оксадиазолов, имеющих насыщенную боковую цепь, спонтанной термически индуцированной

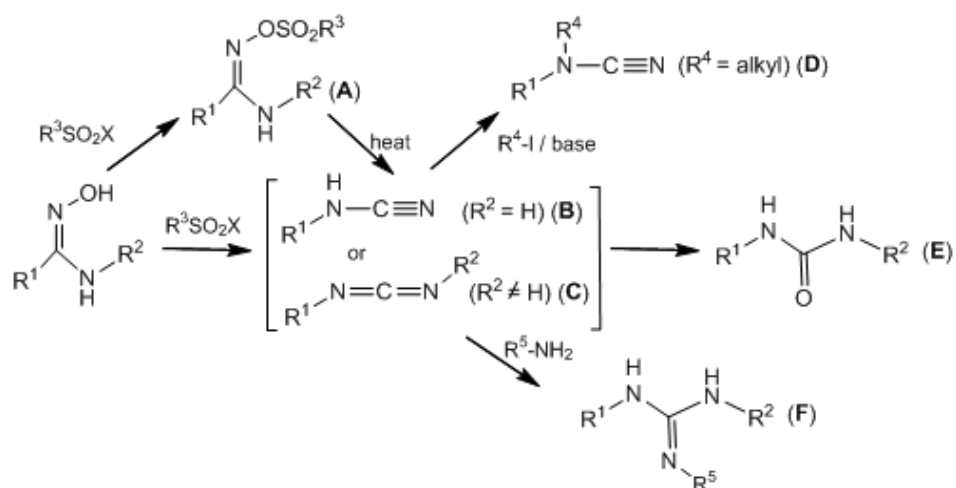
мономолекулярной перегруппировкой Боултона-Катрицкого и представляют собой первые примеры образования спиропиразолиновых соединений, полученных с помощью такой перегруппировки [8].



Кроме того, при арилсульфохлорировании β -аминопропиоамидоксимонов образуются спиропиразолиновые структуры – арилсульфонаты 2-амино-8-окса-1,5-дiazаспиро[4.5]дека-1-ен-5-аммония [9, 10].



В современной литературе имеются сведения, что стабильными продуктами сульфохлорирования амидоксимонов, в зависимости от строения исходного амидоксима, могут быть продукты сульфохлорирования по атому кислорода амидоксимной группы, а также перегруппированные по Тиману продукты O-сульфохлорирования амидоксимонов: мочевины и цианамиды [11, 12].



Вопрос региоспецифичности и региоселективности органического синтеза многофункциональных субстратов всегда оставался актуальным. Выполнение структурных исследований в ряду продуктов арилсульфохлорирования β -аминопропиоамидоксимонов в зависимости от условий реакции арилсульфохлорирования и строения исходного амидоксима позволит выявить границы конкурирующего образования спиропиразолиновых спиропиразолиновых соединений, O-сульфоарил производных и продуктов по Тиману.

Список использованной литературы

1. www.drugs.com (accessed on 4 October 2021).
2. Каюкова Л. А., Пралиев К.Д., Дюсембаева Г. Т., Узакова А.Б., Токсанбаева Б. Т., Бисмилда В. Л., Чингисова Л. Т., Сумесинова К. М. Комбинация базовых противотуберкулезных средств с производными β -аминопропиоамидоксимов при экспериментальном лечении многолекарственноустойчивого туберкулеза. Пат. РК на полезную модель, № 1983. 2017.
3. Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Дюсембаева Г.Т., Гуляев А.Е., Шульгау З.Т., Сергазы Ш.Д., Нургожин Т.С. Применение производного бета-морфолинопропиоамидоксима в качестве противодиабетического средства. Пат. России № 2684779, 2019.
4. Каюкова Л.А., Пичхадзе Г.М., Мухамеджанова Г.С., Кадырова Д.М. 3-[β -(Пиперидин-1-ил)]этил-5-арил-1,2,4-оксадиазолы как местноанестезирующие средства Инновац. пат. РК № 2009/0541.1. 2009.
5. Kayukova L.A., Orazbaeva M.A., Gapparova G.I., Beketov K.M., Espenbetov A.A., Faskhutdinov M.F., Tashkhodjaev B.T. Rapid acid hydrolysis of 5-aryl-3-(2-thiomorpholinoethyl)-1,2,4-oxadiazoles. Chem. Heterocycl. Compd. 2010. 46. 879–886.
6. Kayukova L.A., Uzakova A.B., Vologzhanina A.V., Akatan K., Shaymardan E., Kabdrakhmanova S.K. Rapid Boulton–Katritzky rearrangement of 5-aryl-3-[2-(piperidin-1-yl)ethyl]-1,2,4-oxadiazoles upon exposure to water and HCl. Chem. Heterocycl. Compd. 2018. 54. 643–649.
7. Kayukova L., Vologzhanina A., Praliyev K., Dyusembaeva G., Baitursynova G., Uzakova A., Bismilda V., Chingissova L., Akatan K. Boulton-Katritzky Rearrangement of 5-Substituted Phenyl-3-[2-(morpholin-1-yl)ethyl]-1,2,4-oxadiazoles as a Synthetic Path to Spiropyrazoline Benzoates and Chloride with Antitubercular Properties. Molecules, 2021, 26, 967.
8. Korbonits D., Kanzel-Szvododa I., Horváth K. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1982. P.759.
9. Kayukova L.A., Praliyev K.D., Myrzabek A.B., Kainarbayeva Zh.N. Arylsulfochlorination of β -aminopropioamidoximes giving 2-aminospiropyrazolylammonium arylsulfonates. Rus. Chem. Bul., 2020, 69, 496–503.
10. Kayukova L.A., Baitursynova G.P., Yergaliyeva E.M., Zhaksylyk B.A., Yelibayeva N.S., Kurmangaliyeva A.B. Arylsulphonates of spiropyrazolines and O-tosilate- β -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime as the products of β -amino-propioamidoximes tosylation. Chem. J. Kaz. 2021. 2(74). P.22–32.
11. Doulou I., Kontogiorgis C., Koumbis A.E., Evgenidou E., Hadjipavlou-Litina D., Fylaktakidou C. Synthesis of stable aromatic and heteroaromatic sulfonylamidoximes and evaluation of their antioxidant and lipid peroxidation activity. Eur. J. Med. Chem. 2014. № 80. P.145–153.
12. Lin C.C., Hsieh T., Liao P.Y., Liao, Z.Y., Chang C.W., Shih Y.C., Yeh W.H., Chien T.C. Practical Synthesis of N-Substituted Cyanamides via Tiemann Rearrangement of Amidoximes. Org. Letters. 2014. 17. № 14. P.3502–3505.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ИНТЕРКАЛЯЦИИ-ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ В КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ЭЛЬДФЕЛЛИТА, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В НАТРИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЯХ

Кохметова С.Т., Рубанова А., Галеева А.К., Мальчик Ф.И.,
Курбатов А.П., Тасибеков Х.С.

Республика Казахстан, г.Алматы, Казахский национальный
университет имени аль-Фараби, e-mail: khaidar.tasibekov@kaznu.edu.kz

При выполнении исследований по созданию катодных материалов для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов ученые по всему миру сталкиваются с проблемой нанесения проводящего слоя на материалы с низкой проводимостью и чаще всего следуют методике, ранее разработанной другими исследователями. При этом ключевой вопрос теории переноса заряда в таких материалах оставался открытым. И если для литий-ионных аккумуляторов этот вопрос относительно изучен с теоретической точки зрения, то для натрий-ионных аккумуляторов фактически проводится только экспериментальное копирование методов нанесения проводящих слоев, разработанных для литий-ионных аккумуляторов.

Данная работа посвящена выявлению механизма переноса заряда при интеркаляции/деинтеркаляции натрия в катодных материалах, модифицированных путем нанесения электропроводящих поверхностных покрытий на частицы исходного вещества. В качестве катодного материала был выбран полиоксанион $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ со структурой эльДФеллит, в качестве проводящих агентов применялись дисульфид молибдена и углерод.

В результате электрохимических испытаний полученного композита $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2/\text{MoS}_2/\text{C}$ было выявлено, что в процессе интеркаляции/деинтеркаляции натрия происходит перенос электрона от коллектора сначала через фазу углерода к поверхности частицы $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ и после в слое дисульфида молибдена. При этом перенос иона натрия в фазу катодного материала для завершения интеркаляции идет из электролита через поверхностный слой дисульфида молибдена. Согласно данным цикловольтамперограмм, полученным при разном количестве дисульфида молибдена, нанесенного на поверхность катодного материала, максимальная интенсивность тока пиков в катодной и анодной областях приходится на содержание в смеси около 0,2 % MoS_2 от массы композита. В предположении, что весь дисульфид молибдена равномерно распределяется по поверхности $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ была рассчитана толщина слоя покрытия кристаллов. Она составляет 5 нм при содержании MoS_2 в композите 0,2% на частицах катодного материала диаметром 2 мкм. Полученная толщина покрытия обеспечивает минимальную поляризацию, которая определяется сопротивлениями переноса зарядов через фазу покрытия при интеркаляции.

Таким образом, установление механизма переноса заряда в процессе интеркаляции натрия в катодные материалы с плохой проводимостью позволяет улучшить их электрохимические характеристики, что, в свою очередь, в будущем позволит расширить диапазон потенциальных коммерческих катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.

БИОПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ КРИОГЕЛЬДЕРДІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ЗЕРТЕУІ

Құдайберген Г.Қ.

Қазақстан, Нұр-Сұлтан, «Ұлттық биотехнология орталығы» РМК, kudaibergen@biocenter.kz

Омыртқааралық диск - механикалық жүктемені көтеретін тірек мүшесі, ол үш ұлпадан тұрады: ядро пульпосы, сақиналы фиброз және шеміршектің соңғы пластинасы. Омыртқааралық диск барлық бөліктерінің арасындағы теңгерімсіздік катаболикалық белсенділіктің жоғарылауымен дискінің бұзылуына әкелуі мүмкін, бұл аурудың өршуіне әкеледі. Бүгінгі таңда омыртқааралық диск деформациясы- арқа ауруларының маңызды себептерінің бірі, оны емдеуге жыл сайын бүкіл әлем бойынша 70 миллиард еуро жұмсалады. Ауру адам өмірінің сапасына ғана емес, жалпы әлемдегі адамдардың экономикалық және әлеуметтік деңгейіне әсер етеді.

Биологиялық үйлесімді полимер ретінде тіндердің регенерациясы кезінде қосымша емдік әсерге ықпал ететін белгілі сегменттері бар табиғи полимерлер жиі қолданылады. Жалпы биополимерлер ішінен хитозан, желатин, агароза, гиалурон қышқылы, альгинат және басқалары тін инженериясында кеңінен қолданылады. Биоматериалдарды алудың көптеген тәсілдері бар. Криогельдердің нано/мезопорлы гидрогельдерден артықшылығы-олардың жақсы дамыған үш өлшемді 3-D кеуекті құрылымы, олар негізінен ашық тесіктерден тұрады, олар жасуша тірегі мен тасымалдаушысы ретінде қолданыла алады. Криополимерлердің полимерлену кезеңі екі негізгі механизм арқылы жүреді: химиялық немесе физикалық.

Химиялық байланыстырылған криогельдер ковалентті түрде өзара байланыстыру арқылы алынады. Физикалық криогельдер полимерлік тізбектер арасындағы иондық немесе гидрофобтық әсерлесу арқылы түзіледі. Бұл әдістің артықшылығы- ол кейіннен қолдануға кедергі келтіретін қажетсіз уытты байланыстырушы агенттерді қолданбауға негізделген.

Осыған байланысты бұл зерттеудің мақсаты - мезенхимальді дінгек жасушалардың негізі ретінде биополимерлерді синтездеу және физика-химиялық қасиеттерін зерттеу, кейіннен омыртқааралық дискінің деформациясын емдеуде қолданылады. Бұл мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды: хитозан мен желатин негізінде криогельдердің синтезі және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Криогельдер әр түрлі температурада (-12, -30, -70°C) желатин мен хитозанды араластырып, криополимерлеу арқылы синтезделеді. Нәтижесінде хитозан амин тобы мен желатиннің карбоксилді топтары арасында полиэлектролиттік байланыстың пайда болуына байланысты желатин мен хитозанға негізделген макрокеуекті криогельдер алынды. Синтезделген криогельдердің физикалық - химиялық қасиеттеріне температураның әсері қарастырылды. Зерттеу көрсеткендей, температураның төмендеуімен кеуектіліктің жоғарылауы (87,6%) және криогельдердің тығыздығының төмендеуін (0,078 г/мл дейін) көрсетті, бұл полимерлердің макрокеуекті құрылымының пайда болуына әкелді. Синтезделген криогельдердің биодырауын зерттеу кезінде, GelCh70 полимерінің ыдырау дәрежесі төмен екендігі анықталды. Яғни температура төмендеген сайын полимердің тізбектері бір-біріне тартылысы күшейіп, кеуектердің мөлшері азайып, полимердің ыдырамауына әкеледі. Криогельдердің ісіну қабілеттілігі GelCh12 үлгісінен GelCh70 үлгісіне дейін өсті. Термогравиметриялық (TGA) талдауды зерттеу көрсеткендей, температура 800°C -қа дейін көтерілгенде үлгілердің салмақ жоғалтуы орта есеппен 70%-ды құрайды. Полимерлі макромолекулалық ішкі тізбектерінің тартылуына байланысты криогельдердің кеуектерінің көлемі кішірейген. Цитотоксикологиялық *invitro* зерттеуі синтезделген криогельдердің уытты емес екендігін көрсетті (80%-дан астам). Мезенхимальді дінгек жасушалардың 1, 3 және 7 күндік пролиферациясын зерттеу синтезделген криогельдерді жасуша тасымалдаушысы ретінде зерттеу үшін қолдануға болатындығын көрсетті.

ХИМИЯЛЫҚ ЭКСПЕРИМЕНТ АРҚЫЛЫ БІЛІМ БЕРУ МЕН ОҚУШЫЛАРДЫҢ ТАНЫМДЫҚ ӘРЕКЕТІН ҚАЛЫПТАСТЫРУ

Нүркенова Ә.Д.

Қазақстан, Арқалық қ., Б.Алтынсарин атындағы Арқалық педагогикалық институты
aigera29_92@mail.ru

Қазіргі мектептегі химияны оқытудың маңызды міндеттерінің бірі оқушылардың шығармашылық қабілетін дамыту, олардың өз бетімен білім алуға, терең білім алу мен оны өмірде қолдана алуына және толықтырып отыруына түрткі болатын «өзіндік жеке траекториясын» қалыптастыру. Бұл міндетті химия сабағында химиялық құбылыстардың мәнін түсіндіретін жарқын және есте қаларлықтай тәжірибелерді көрнекілеу үрдісінің мүмкін емес.

Химиялық эксперименттің әдістемесі мен техникасын жетілдіру, оқыту құрал-жабдықтарын жаңартумен тығыз байланысты. Мектептегі және жоғарғы оқу орындарында оқытылатын химия курстарының әртүрлі бөлімдеріне арналған оқу құрал-жабдықтарын жасауға В.П.Артемов, В.Н.Верховский, А.А.Журин, Э.Г.Злотников, Р.Н.Князева, Т.С.Назарова, П.А.Оржековский, И.Ф.Раздымарин, В.В.Сорокин, Г.В.Пичугина, А.А.Цветков, С.Г.Шаповаленко сияқты ғалымдардың ғылыми жұмыстары арналған [1].

Химияны оқыту кезінде оқу үрдісінің маңызды бөлігі ретінде химиялық эксперимент маңызды рөл атқарады.

Химияның эксперименттік сипаттамасы әр ғылыми ұғымның алдына қойылған міндетінен, практикалық негізі болу керектігінен шығады. Тану затты, құбылысты, үрдісті, фактілерді сезіну, қабылдаудан басталып, жалпылау мен абстракциялауға көшеді.

Химиялық ұғым – химиялық құбылыстар мен үрдістердің белгілері туралы білімді ортақтастыру. Оларды сараптау барлығына тән белгіні анықтау негізінде химиялық заңдылықтарды орнатады. Химиялық эксперименттің әр түрін пайдалана отырып, оқытушы теориялық білімді нақтылайды. Химиялық эксперимент оқушыларға олардың меңгерген химиялық ұғымын нақты мазмұнмен толтыруға, әртүрлі деректерден жалпы заңдылықты көруге көмектеседі. Химиялық эксперимент өз бетімен жұмыс істеуге, химияға деген қызығушылықты арттыруға мүмкіндік береді, себебі оны орындау үрдісінде оқушы бұл жұмыстың практикалық мәнін ғана емес, сонымен қатар бұл білімді қолдануға мүмкіндік алады [2].

Оқушының орындайтын химиялық эксперименттері оқу үрдісінің барлық бөліктеріне кіре алады. Оқушылар жаңа білім алу үрдісінде қолданылатын химиялық эксперимент түрлерін қарастырайық.

Оқу үрдісіне оқушы экспериментін қосу кезіндегі әдістерді таңдауда негізгі және қосымша мақсаттарды анықтап алу маңызды. Жаңа материалды оқыту кезінде негізгі мақсат дерек пен теориялық білімді ортақтастыру болса, ал қосымша мақсаттар бұл логикалық ойлауды, білік пен дағдыны дамыту болады.

Химия пәнін оқытуда оқушылардың эксперименттерді өздерінің орындауының маңызы зор.

Оқушының орындайтын эксперименттері: көрнекілік тәжірибелер, сарамандық жұмыстар, зертханалық тәжірибелер және олар сабақ барысында орындайтын эксперименттік есептер болып бөлінеді.

Көрнекілік тәжірибелер – оқушылардың заттар, химиялық құбылыстар, химиялық ұғымдар туралы ойын қалыптастыру үшін жаңа материалды түсіндіру кезінде көрсетіледі. Көрнекілік тәжірибе көрсету маңызды нәтижелерді түсінікті етуге немесе химия тарапынан талқылауға, зертханалық тәжірибелерді орындауға үйретеді. Оқушылардың назары тәжірибені орындауға және оның нәтижесін талқылауға аударылады.

Оқытушы тәжірибені көрнекі көрсете отырып, оны түсіндіріп жатса, оқушылар тәжірибені және түсіндіріліп жатқан материалды тек үнсіз ғана бақылап отырмайды. Олар назарларын тәжірибеге аударып, құбылысты барлық қырынан бақылауға мүмкіндік береді.

Бұл жағдайда оқытушының іс-әрекеті сиқырлы манипуляция емес тәжірибені бұнсыз орындауға болмайтын қажеттілік. Тәжірибені көрнекі көрсету кезінде құбылысты бақылау зертханалық тәжірибені орындауға қарағанда ұйымдасқан түрде болады. Бірақ көрнекілік тәжірибелер қажетті біліктілік пен дағды қалыптастырмайды, сондықтан ол зертханалық тәжірибемен, сарамандық жұмыстармен және эксперименттік есептермен толықтырылуы қажет.

Көрнекілік тәжірибелер келесі жағдайларда жүргізіледі: оқушыларды қажетті құрал-саймандардың қажетті мөлшерлерімен қамтамасыз ете алмағанда; тәжірибенің қиын, оқушылардың өзі орындай алмайтынында; бұл тәжірибені орындау үшін қажетті техниканы оқушылар меңгермегенде; аз мөлшерлердегі заттармен немесе тәжірибе нәтиже бермегенде; тәжірибе қауіпті болғанда (сілтілік металдармен, жоғарғы кернеулі электр тоғын қолданатын жағдайда); сабақта жұмыс жылдамдығын арттыру қажет кезінде.

Әр көрнекілік тәжірибенің оқытылатын құбылыстың сипаты мен оқу-тәрбиелік міндетіне байланысты өзінің ерекшелігі болады.

Көрнекілік эксперименттің педагогикалық тиімділігі, білімге, білік пен дағдыға әсері оның техникасына байланысты. Көрнекілік эксперименттің техникасы дегеніміз - осы экспериментті орындауға қажетті құрал-жабдықтардың, аспаптардың жиынтығы, көрнекі тәжірибе көрсету кезінде оның сәтті және айқын өтуін қамтамасыз ететін құрылғылармен және аспаптармен оқытушының жұмыс істей білуі. Оқытушы алдын-ала кабинеттегі құралдарды және олардың әрқайсысының жұмыс істеуін тексеріп, көрнекі тәжірибе көрсету техникасын жете меңгеруі қажет.

Көрнекілеу әдістемесі дегеніміз - көрнекілеуді тиімді және оны жақсы қабылдау үшін қажетті жағдайлардың жиынтығы. Көрнекілеу техникасы мен әдістемесі бір-бірімен тығыз байланысты, сондықтан оларды бірге көрнекілік эксперименттің технологиясы деп атауға болады. Көрнекілік тәжірибені орындауда әр тәжірибені жүргізу техникасы, реактивтердің сапасын, аспаптар мен құбылыстарды оқушылардың барлығы көре алатындай мүмкіндіктер жасап, оларды қауіпсіздік тұрғысынан тексеріп алу маңызды. Кейде көрнекі көрсететін үстелдің үстіне екі құрал-жабдықтарды қойған дұрыс: біріншісі жинақталған, тәжірибе жасауға дайын, ал екіншісі құрастырылмаған, оны пайдаланып, құрал-жабдықтың құрылысын толық түсіндіруге болады [3].

Зертханалық тәжірибелер – оқушының өз бетімен орындайтын жұмысының түрі. Ол сабақтың кез-келген кезеңінде материалды тиімді меңгеру және белгілі, саналы, берік білім алуы үшін орындалады. Зертханалық тәжірибені оқушылар эксперименттік дағдысы мен білігін жетілдіре отырып, өз беттерімен орындайды және тәжірибені орындау ол сабақтың барлық уақытын емес, тек бір бөлігін алады. Зертханалық тәжірибені кез-келген заттардың физикалық және химиялық қасиеттерімен танысу кезінде немесе арнайы теориялық ұғым мен ережені, сирек жаңа білімді игеру үшін жасайды. Өйткені, жаңа білім алу мазмұнында әрқашан таным міндеті болады. Зертханалық тәжірибенің сарамандық жұмыстан ерекшелігі оқушылардың барлық зейінін, назарын түгел аудармайды, өз бетімен істеген жұмыстың бөлігінен кейін оқушылар мұғалімнің түсіндіруін қабылдауға дайын болады. Зертханалық тәжірибелер мұғалімнің оқу материалын мазмұндауымен және көрнекі көрсетуімен қатар жүріп отырады. Сөйтіп, оқушының заттардың қасиеттері мен химиялық үрдістер туралы білімін қалыптастырады, бақыланған құбылысты қабылдауға үйретеді. Көрнекілік тәжірибе көрсетудің эксперименттен айырмашылығы эксперименттік білік пен дағдыны қалыптастырады. Зертханалық тәжірибенің міндеті – оқытылып жатқан белгілі құбылыспен оқушыларды тезірек, толығырақ таныстыру. Сондықтан пайдаланылатын техника 2-3 операциядан тұрады, бұл сарамандық білік пен дағдының қалыптастырылу мүмкіндігін шектейді. Зертханалық тәжірибе көрнекілік тәжірибеге қарағанда тиянақтырақ дайындалады. Бұл бір нәрсені ескермеу бүкіл сыныптың тәртібінің бұзылуына әкелуіне соқтырады. Зертханалық жұмысты әр оқушы өзі жеке орындауы қажет. Тым болмаса құралдардың бір жинағын екі оқушыдан артық пайдаланбауына қол жеткізуге тырысу керек. Бұл оқушылардың ұйымдасуы мен белсенділігіне, сонымен қатар, зертханалық жұмыстың

мақсатына жетуіне оң әсер етеді. Тәжірибелер орындалған соң сарапталып, жасалған жұмыс жайлы қысқаша жазба жазу қажет.

Сарамандық жұмыс – оқушылар химия курсының белгілі тақырыбын немесе бөлімін оқып бітіргеннен кейін белгілі бір тақырыпта химиялық тәжірибені өз беттерімен орындауы. Өйткені, сарамандық жұмысты орындау өткен тарауларда алынған білімді пысықтауға және осы білімді пайдалана білуге, оқушылардың эксперименттік біліктері мен дағдыларын қалыптастыруға, жетілдіруге әсер етеді. Сарамандық жұмыс зертханалық тәжірибеге қарағанда оқушылардан өз бетімен көбірек жұмыс етуді талап етеді. Бұл балалардың жұмыстың мазмұны мен жұмыс істеу тәртібімен үйде танысып дайындалуымен, осы жұмысқа қатысты теориялық білімді қайталауына байланысты. Сарамандық жұмысты оқушы өз бетімен орындайды, бұл оқушылардың тәртіптерінің жақсаруына, жинақылық пен жауапкершілікке баулиды. Құрал-жабдықтардың жетпеген немесе басқада жағдайлар орын алған кезде ғана тек екі оқушының бір жұмысты орындауына рұқсат етілуі керек. Сарамандық жұмыс кезінде оқытушы тәжірибенің дұрыс орындалып жатқаны мен қауіпсіздік техникасының сақталуын, жұмыс орнының тазалығын қадағалауы керек және кеңес берумен ғана шектелуі керек. Сарамандық жұмыс кезінде оқушылар тәжірибе нәтижесін жазып отырады, ал сабақ соңында сәйкес қорытынды шығарады.

Эксперименттік есептер – экспериментті жүргізу мен шешу жолдарын оқушылардың өзі таңдайтын өз бетінше істейтін жұмыстың бір түрі. Бұл олардан теориялық білімді белсенді түрде қолдануды ғана емес, сонымен қатар, сәйкес тәжірибелерді орындай алуын талап етеді. Эксперименттік есептердің негізгі мақсаттары – білімді практикада қолданумен байланысты жүйелі жаттығулар, сонымен қатар, әртүрлі зерттеулерде қажет болатын эксперименттік білік пен дағдыны қалыптастырады. Зертханалық тәжірибе мен сарамандық сабақтардан эксперименттік есептердің айырмашылығы эксперименттік есептерді жаңа материалды оқыту және пысықтау кезінде де, білімді тексеру кезінде де, үй жағдайында да, химияның әр сабағында шешуге болады [4].

Мектептегі ғылыми зерттеу жұмысы бірнеше сатыдан тұрады. Тәжірибе жұмыстарын дағдыларын және зерттеудің принциптерін меңгеруде химия саласындағы жобаларды жасаудың ары қарай дамуына септігін тигізеді. Оқушыларды синтездеу, анализдеу осыған ұқсас шығармашылықтың принциптерінің әдіснамасымен танысады, мұғалім оқушыларды өз бетімен жасайтын зерттеу жұмыстардың бірнеше толық түрлерін ұйымдастыруда өзіндік шығармашылық потенциалы, өзін – өзі оңаша білуі мен өз бетімен жұмыс істеуге оқушыны дайындайды. Оқушының шығармашылық ізденушілігін бастамас бұрын, ғылыми зерттеудің негізін және оның құрылымының маңыздылығына түсінік беру керек. Сонымен қатар, оқушылардың ізденуін ғалымдардың ғылыми зерттеулерімен ұқсастырады. Оқушылар негізінен жаңа ғылыми ойлар таппайды, бірақ танысып, өздері үшін тырысады.

Химиялық эксперимент оқушылардың таным, ойлау қабілетін дамытады және олардың саналылығын, белсенділігін арттырады.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Нұғыманов И., Шоқыбаев Ж.Ә., Өнербаева З.О. Химияны оқыту әдістемесі. Алматы, Print's, 2005. Б. 18–22.
2. Кеңесбаев С., Қабдолова А. Білім сапасын көтеру мен оны меңгерудегі ақпараттық технология құралдарының рөлі // Қазақстан мектебі. 2010. №1. Б. 29-32.
3. Ниязбаева А. И. Химия пәні мұғалімдері үшін интернет желісіндегі ақпараттар // Химия. 2011. №2. Б. 39–42.
4. Нұғаманов И., Қайым Қ. Танымдық қызығудың психологиялық, педагогикалық негізі // Биология және химия. 1997. №2.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА БИЦИКЛИЧЕСКИХ БИСМОЧЕВИН

¹Пономаренко О.В., ²Паньшина С. Ю., ³Бакибаев А.А.

¹Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева 2, 010000

²НАО «Карагандинский университет им. Академика Е.А. Букетова», Казахстан, 100028 Караганда,
ул. Университетская, 28

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

Бициклические бисмочевины, а в частности – гликолурилы, благодаря полифункциональности их структуры, получили широкое применение в различных сферах человеческой деятельности. В настоящее время на основе гликолурила, его N-метильных, N-ацетильных, и N-гидроксиметильных производных в промышленных масштабах изготавливают лекарственные препараты [1], сшивающие агенты для производства полимеров специального назначения [2, 3], активаторы перекисных соединений для отбеливания [4], дезинфекторы [5–7], самостоятельные взрывчатые вещества или их компоненты [8–10] и другие важные вещества и материалы. Синтез и исследование химических свойств бициклических бисмочевин позволяет выйти на новые классы азотсодержащих гетероциклических соединений. Так, относительно недавно получены супрамолекулярные соединения с уникальными контролируемыми свойствами – кукурбит[n]урилы, бамбус[n]урилы, тиара[n]урилы, «молекулярные зажимы» и другие макроциклические вещества [11–14]. Гликолурил и супрамолекулярные вещества, полученные на его основе, исследуют в качестве компонентов органических полупроводниковых материалов [15], вспомогательных веществ для лекарственных препаратов: пролонгаторов и молекулярных контейнеров контролируемого высвобождения [16–18]. Свободный гликолурил применяют как катализатор селективного перекисного окисления в тонком органическом синтезе биологически активных веществ [19].

Учитывая высокие потребительские свойства гликолурила и его производных, необходимо строго контролировать качество исходного сырья, образующихся продуктов на различных стадиях синтеза, очистки и выпуска готовой продукции. Кроме того, необходимо вести аналитический контроль наличия примесей, близкородственных соединений и изомеров. В связи с вышесказанным, необходимость разработки оптимальных методов аналитического контроля гликолурила, его N-метильных, N-ацетильных и N-гидроксиметильных производных, с учетом физико-химических особенностей веществ является актуальной проблемой.

Комплекс проведенных исследований посвящен изучению, разработке и обобщению методов аналитического контроля при синтезе и исследовании бициклических бисмочевин (гликолурилов). В работе проведен анализ физико-химических методов исследования бициклических бисмочевин, охарактеризованы возможные промежуточные и побочные продукты синтеза гликолурила методами ВЭЖХ, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Изучены закономерности изменения химических сдвигов в спектрах ¹H и ¹³C ЯМР ряда N-метильных, N-ацетильных, N-гидроксиметильных и N-алкоксиметильных производных гликолурила, в том числе и с использованием 2-D –ЯМР-спектроскопии. Исследовано влияние среды на компоненты реакции в синтезе тетраметилгликолурила методами ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии. Рассмотрена склонность тетрагидроксиметилгликолурила к элиминированию формальдегида, что было использовано в синтезе ароматических аминалей. Установлены структуры олигомеров – предшественников макро- и супрамолекулярных систем.

Резюмируя проведенные исследования, необходимо отметить:

1. Впервые определена совокупность аналитических характеристик гликолурила и его возможных примесей методами ВЭЖХ, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии,

охарактеризованы возможные промежуточные и побочные продукты синтеза гликолурила. Получена совокупность аналитических характеристик метилгликолурила и его возможных примесей методами ВЭЖХ, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии, охарактеризованы возможные промежуточные и побочные продукты синтеза гликолурила. Изучено влияние среды и индивидуального действия катализатора на компоненты реакции методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

2. Изучены закономерности изменения химических сдвигов в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР ряда N-метильных, N-ацетильных, N-гидроксиметильных и N-алкоксиметильных производных гликолурила.

3. При исследовании ацетилгликолурилов в серии дейтерированных растворителей установлено, что смещение в слабое поле химического сдвига карбонильного углерода $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ -заместителей в спектре ^{13}C ЯМР указывает на его взаимодействие с растворителями нуклеофильной природы (D_2O , $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$ и DCOND_2).

4. Установлено, что в водных растворах тетрагидроксиметилгликолурил неустойчив и склонен к процессам дегидроксиметилирования. Основным продуктом гидролитической деструкции тетрагидроксиметилгликолурила является тригидроксиметилгликолурил. Склонность к элиминированию формальдегида тетрагидроксиметилгликолурила была использована в синтезе ароматических аминалей в отсутствии прямого кислотно-щелочного катализа и растворителя с выходами 44–98 %.

5. Найден условия процесса конденсации гликолурила и формальдегида в синтезе кукурбит[n]урилов, при которых не достигается заключительная стадия циклизации до целевого продукта. Разработан метод селективного получения олигомеров путем регулирования количества формальдегида, структуры которых доказаны с привлечением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Проведен обширный анализ данных ИК-, ЯМР-спектроскопии и методов рентгеноструктурного анализа гликолурила и его производных. Проведенный анализ представляет интерес для сотрудников научно-исследовательских и аналитических лабораторий, биохимиков, практикующих врачей-клиницистов, а также научных работников, специализирующихся в создании биологически активных соединений и лекарственных препаратов на основе бициклических бисмочевин.

Разработанные методы аналитического контроля гликолурилов могут быть использованы для аналитического контроля в производстве ряда ценных веществ – гликолурила, тетраметилгликолурила, тетраацетилгликолурила и тетрагидроксиметилгликолурила [20-23].

Значительная часть результатов диссертационной работы использована при издании учебного пособия «Задачник по ИК- и ЯМР-спектроскопии лекарственных препаратов и биологически активных соединений» для специальных курсов магистров Автономной магистерской программы «Трансляционные химические и биомедицинские технологии» в Томском государственном университете и издании монографии «Атлас спектров ЯМР ^1H и ^{13}C карбамидсодержащих биологически активных соединений и лекарственных препаратов».

Список использованной литературы

1. ЛП-003397 «Тетраметилтетраазабициклооктандион» [Электронный ресурс] // Государственный реестр лекарственных средств Минздрава России. 2020.
2. Jacobs W., Foster D., Sansur S., Lees R.G. Durable glossy, matte and wrinkle finish powder coatings crosslinked with tetramethoxymethyl glycoluril // Prog. Org. Coat. 1996. Vol. 29. P. 127–138.
3. Heraeus Epurio Crosslinkers. Ultra Pure Electronic Chemicals [Электронный ресурс] // Технологический концерн Heraeus. – 2020. Режим доступа: https://www.heraeus.com/media/media/hec/media_hec/products_hec/ultra_pure_chemicals_pics/HEP200002_CA_Organic_Chemicals_V06_final_WEB.pdf

4. Pat. 10487297B2 USA. Environmentally preferred antimicrobial compositions / Moore R.G.; publ. 21.09.17. 23 p.
5. Pat. EP1679360A1 EPO. Verwendung von Formaldehyd und Formaldehydabspaltenden Verbindungen in einer Zusammensetzung zur Kontrolle von Mycobakterien / Beilfuss W., Gradtke R., Krull I., Steinhauer K.; publ. 12.07.06, 11 p.
6. Pat. DE102004059041A1 Germany. Use of a bactericide such as formaldehyde or formaldehyde releasing compound in a composition to combat Mycobacterium / Steinhauer K., Beilfuss W., Krull I., Gradtke R.; publ. 08.06.06, 7 p.
7. Pat. GB2354771(A) Great Britain. Bactericide combinations in detergents / Robert M., Elsmore R., Houghton M. P.; publ. 04.04.01, 53 p.
8. Cui K., Xu G., Xu Z., Wang P., Xue M., Meng Z., Li J., Wang B., Ge Zh., Qin G. Synthesis and characterization of a thermally and hydrolytically stable energetic material based on N-nitrourea // *Propellants Explos. Pyrotech.* 2014. Vol. 39, № 5. P. 662–669.
9. Zharkov M.N., Kuchurov I.V., Fomenkov I.V., Zlotin S.G., Tartakovsky V.A. Nitraton of glycoluril derivatives in liquid carbon dioxide // *Mendeleev Commun.* 2015. Vol. 25, № 1. P. 15–16.
10. Fang, Y., Li, F. Hanneng cailiao // *Chin. J. Ener. Mater.* 1996. Vol. 4, № 2. P. 62–67.
11. She N., Moncelet D., Gilberg L., Lu X., Sindelar V., Briken V., Isaacs L. Glycoluril-Derived Molecular Clips are Potent and Selective Receptors for Cationic Dyes in Water // *Chem. Eur. J.* 2016. № 22. P. 15270–15279.
12. Lagona J., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S., Isaacs L. The Cucurbit[n]uril Family // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 4844–4870.
13. Wittenberg J.B., Costales M.G. A clipped [3]rotaxane derived from bis-nor-seco-cucurbit[10]uril // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 9420–9422.
14. Dhiman R., Pen S., Chandrakumar P.K., Frankcombe T.J., Day A.I. Glycoluril derived cucurbituril analogues and the emergence of the most recent example: Tiarauril // *Chem. Commun.* 2020. Vol. 56. P. 2529–2537.
15. Pat. US6376157B1 USA. Method of manufacturing a semiconductor device, chemical solution to form fine pattern, and semiconductor device / Tanaka M.; publ. 23.04.02, 9 p.
16. Ma D., Hettiarachchi G. Acyclic cucurbit[n]uril molecular containers enhance the solubility and bioactivity of poorlysoluble pharmaceuticals // *Nat. Chem.* 2012. Vol. 4. P. 503–510.
17. Liu W., Lu X., Xue W., Samanta S.K., Zavalij P.Y., Meng Z., Isaacs L. Hybrid Molecular Container Based on Glycoluril and Triptycene: Synthesis, Binding Properties, and Triggered Release // *Chem. Eur. J.* 2018. Vol. 24. P. 14101–14110.
18. Gilberg L., Zhang B., Zavalij P., Sindelar V., Isaacs L. Acyclic cucurbit[n]uril-type molecular containers: influence of glycoluril oligomer length on their function as solubilizing agents // *Org. Biomol. Chem.* 2015. Vol. 13. P. 4041–4050.
19. Patel P., Nandi S., Menapara T., Biradar A.V., Nagarale R.K., Khan N.H., Kureshy R.I. Glycoluril: A heterogeneous organocatalyst for oxidation of alcohols and benzylic sp³ carbons // *Appl. Catal. A: Gene.* 2018. Vol. 565. P. 127–134.
20. Паньшина С.Ю., Пономаренко О.В., Бакибаев А.А., Мальков В.С. Анализ рентгеноструктурных характеристик гликолурила и его производных // *Журнал структурной химии.* 2020. Т. 61, № 9. С. 1389–1432. DOI: 10.26902/JSC_id60644
21. Panshina S.Y., Ponomarenko O.V., Bakibaev A.A., Malkov V.S., Kotelnikov O.A., Tashenov A.K. Study of glycoluril and its derivatives by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy // *Bulletin of the university of Karaganda-Chemistry.* 2020. Vol. 99, №3. P.21–37. DOI: 10.31489/2020Ch3/21-37.

22. Паньшина С.Ю., Пономаренко О.В., Бакибаев А.А., Мальков В.С. Выделение и идентификация олигомеров в синтезе кукурбитурилов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2019. № 16. С. 29–38. DOI: 10.17223/24135542/16/3

23. Panshina S.Y., Ponomarenko O.V., Bakibaev A.A., Malkov V.S. Tetrakis(hydroxymethyl)glycoluril in N-methylenation reactions with arylamines // Chemistry Of Heterocyclic Compounds. 2020. Vol. 56, is. 1. P. 112–115. DOI: 10.1007/s10593-020-02633-4.

**СИНТЕЗ И РАЗРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
ПИПЕРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

**¹Пралиев К.Д., ¹Ахметова Г.С., ^{1,2}Исаева У.Б., ²Датхаев У.М.,
³Омырзаков М.Т.**

¹АО «Институт химических наук им А.Б.Бектурова», 050010,
Алматы, ул. Ш. Уалиханова 106,

²АО «Национальный медицинский университет», 050012,
Алматы, ул. Толе би, 88

³ТОО «GxPCompany», 050059/A15E2M1, Алматы, пр-т Аль-Фараби, 13 к1в

Современная медицина немыслима без лекарственных средств. Можно сказать, что лекарства – это целый отдельный мир, в котором пересекаются самые различные интересы, от научных до политических.

Конечно, фармакологические препараты – важнейший ресурс для современной медицины, что делает рынок лекарственных средств совершенно уникальным. Мир медикаментозных средств включает так много разновидностей препаратов и каждый из них можно охарактеризовать по такому длинному перечню характеристик, что сложно даже перечислить все существующие классификации лекарств. Это классификации по их химическому составу, терапевтическим свойствам, лекарственным формам, происхождению и так далее. Сегодня технологии фармацевтического производства настолько высокоразвиты, что внутри группы этих суперсовременных препаратов выделяется множество подгрупп: эритропоетины, интерфероны, моноклональные антитела, инсулины, соматропин, гранулоцитарный колониестимулирующий фактор, гепарины и др. Инновационные препараты – одно из важнейших достижений фармацевтической промышленности любой эпохи. Они значительно повышают качество жизни тяжелобольных пациентов, избавляют от неизлечимых прежде заболеваний и спасают жизни людям, которые раньше не имели надежды на выживание. Инновационными препаратами в разные периоды времени стали вакцина против оспы, аспирин, стрептомицин, инсулин и другие лекарства.

Научные исследования, направленные на создание новых материалов для практической медицины, являются актуальными и приоритетными во всем мире.

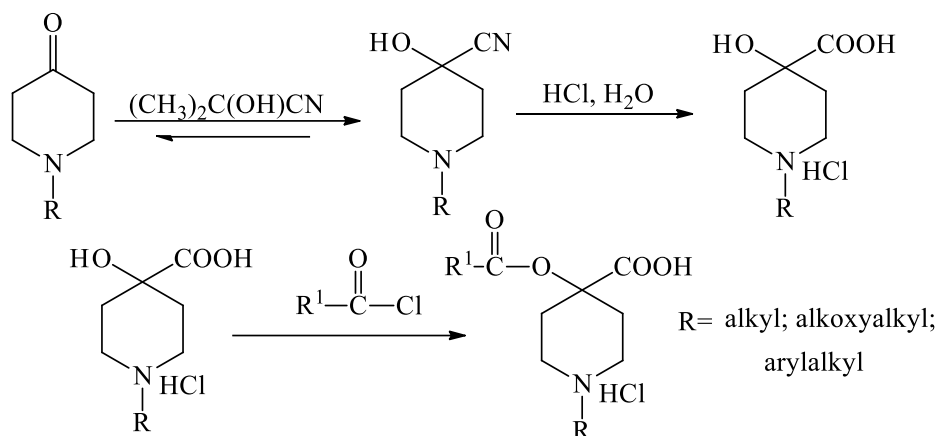
Современный период развития органической химии демонстрирует не только потенциал органического синтеза, но и его значение для развития как химии в целом, так и многих связанных с ней областей науки и практики, в частности обеспечения человечества лекарствами. Благодаря высокой физиологической активности азацикланов, в частности, производных пиперидина, эти исследования приобретают статус одной из актуальных задач современной химии, биологии и медицины.

Синтез карбоксилсодержащих соединений на основе различных производных пиперидина и изучение их химических и, главным образом, фармакологических свойств является перспективным направлением поиска новых лекарственных препаратов, так как пиперидинкарбоновые кислоты относятся к классу аминокислот, последние, как известно, являются составными частями белков. В природе найден ряд аминокислот, которые находятся в свободном состоянии или химически связаны с молекулами небелковых соединений различной химической природы. Такие аминокислоты наряду с этими небелковыми соединениями обнаружены в кровеносной системе и других тканях тела, среди продуктов выделения, в качестве промежуточных соединений процессов обмена веществ, компонентов антибиотиков и продуктов бактериального разложения.

Циангидриновый синтез, как наиболее простой препаративный способ введения карбоксильной группы в молекулу пиперидина, использован для получения потенциальных биологически активных пиперидинкарбоновых кислот, имеющих у атома азота пиперидинового цикла алкил-, алкоксиалкил-, арилалкильные радикалы.

В рамках настоящей работы получены ряд кристаллических циангидринов 1-алкил-, алкоксиалкил-, 1-арилалкил-4-кетопиперидинов путем взаимодействия соответствующих

пиперидинов-4 с ацетонциангидрином. Дальнейшим кислотным гидролизом циангидринов получены пиперидинкарбоновые оксикислоты. Гидролиз циангидринов проводился концентрированной соляной кислотой и проходил при комнатной температуре.



Наличие нескольких реакционных центров в молекуле пиперидинкарбоновых кислот позволяет получать новые производные. С целью изучения реакционной способности гидроксильной группы и последующего выяснения влияния природы ацильного остатка, в частности, введения циклопропанового фрагмента, фторфенильных фрагментов в структуры пиперидинов на фармакологические свойства были синтезированы гидрохлориды сложных эфиров циклопропанкарбоновой кислоты, *para*-, *meta*-, *ortho*-фторбензойных кислот по гидроксильной группе гидрохлоридов N-замещенных 4-гидрокси-4-карбоксихлоридов пиперидинов.

Индивидуальность и строение синтезированных соединений подтверждается спектроскопией ИК-, ЯМР ^{13}C и данными элементного анализа.

В ИК-спектрах циангидринов отсутствуют полосы поглощения карбонильной группы исходных пиперидин-4-онов и появляются характеристичные полосы поглощения нитрильной группы ($2230\text{--}2802\text{см}^{-1}$) и гидроксильной группы в области $3420\text{--}3468\text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах пиперидинкарбоновых кислот имеются характеристичные полосы поглощения карбонил карбоксильной группы в области $1723\text{--}1741\text{см}^{-1}$ и гидроксильной группы в области $3374\text{--}3472\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах полученных сложных эфиров имеются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний сложноэфирных карбонил в области $1722\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ и карбонил карбоксильной (кислотной) группы в области $1591\text{--}1613\text{см}^{-1}$, а также карбоксильного гидроксила при $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$.

Спектры ЯМР ^{13}C с полной развязкой от протонов соответствуют предполагаемому углеродному составу синтезированных веществ. Отнесения сигналов углеродным атомам проводились по форме мультиплетов в спектрах монорезонанса ЯМР ^{13}C .

В ходе проведенных микробиологических исследований в опытах *in vitro* показано, что соединение под шифром **AIP-29**, который представляет собой сложный эфир пиперидинкарбоновой кислоты, проявил эффективность в отношении всех взятых в эксперимент музейных штаммов микроорганизмов в концентрации от 125 мкг/мл до 500 мкг/мл, также проявил противовирусную активность, имеет преимущества перед эталонными препаратами является перспективным для дальнейших углубленных исследований:

- как вещество для борьбы с возбудителем *S. aureus*;
- как вещество для борьбы с возбудителем *E. coli*;
- как вещества для борьбы с возбудителем *C. albicans*;
- как противовирусное вещество

Работа выполнена в рамках
КН МОН РК № BR10965255

ЖАҢА ИМИДАЗОЛ ТУЫНДЫЛАРЫ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫҢ ПЕРСПЕКТИВАЛАРЫ РЕТІНДЕ

¹Пралиев Қ.Ж., ¹Ю В.К., ¹Малмакова А.Е., ^{1,2}Қалдыбаева А.Б.

¹«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан Республикасы

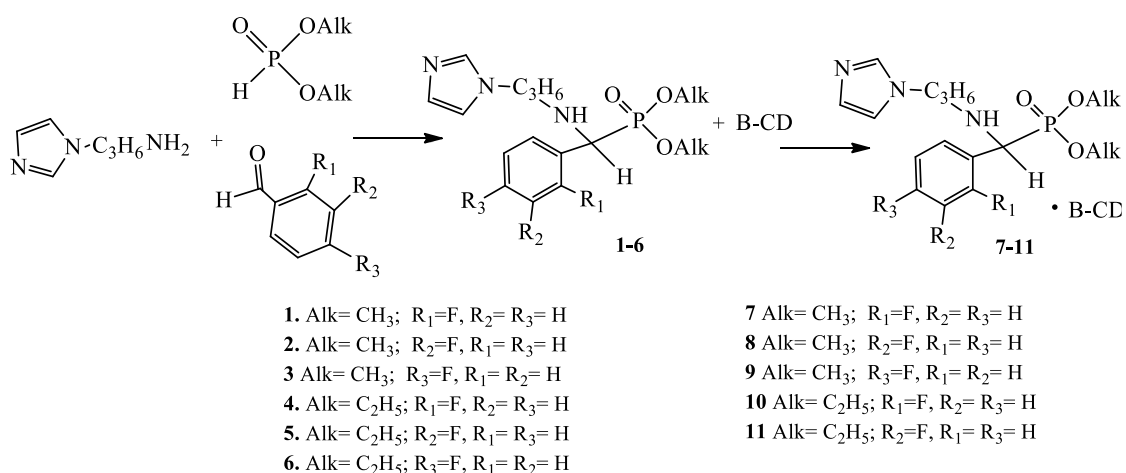
²Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы,

e-mail: altin_28.94@mail.ru

Имидазол құрылымдық бірлігіне ие қосылыстардың көрсететін биологиялық белсенділік спектріне байланысты бұл фрагмент медицинада эмбебап фармакофор болып табылады. Ғылыми зерттеулерде имидазол туындылары вирустық [1-2], саңырауқұлақтарға және бактерияларға қарсы [3-4], қабынуға қарсы және анальгетикалық [5-6], депрессияға қарсы, қатерлі ісікке қарсы, туберкулезге қарсы [7] және т.с.с. әр түрлі фармакологиялық белсенділіктерді көрсетеді. Саңырауқұлақтарға қарсы қасиеттеріне байланысты құрамында имидазол бар препараттар өсімдік зиянкестерімен күресудің тиімді ингредиенттері ретінде ауыл шаруашылығында қолданылады. Имидазол туындылары ағашты саңырауқұлақтардан қорғау үшін, сондай-ақ тамақ өнімдерін сақтау кезінде қолданыс тапты. Сонымен қатар, имидазол туындыларының *Fungi imperfecti*, *Basidiomycetes*, *Ascomycetes*, *Erysiphe necator*, *Erwinia amylovora*, *Pseudomonas* және *Oomycetes* қарсы белсенділігі жарияланып, медициналық практикада маңыздылығы артуда [8].

Жаңа биологиялық белсенділікке ие имидазол туындыларының 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонандар мен α -аминофосфаттарды синтездеу бойынша қазіргі таңда «Химия ғылымдарының институты» АҚ Синтетикалық және табиғи дәрілік заттар химиясы зертханасында көптеген зерттеулер жүргізілуде. Зерттелінген α -аминофосфаттар арасынан жергілікті анестезиялық, анальгетикалық [9-11] қасиеттері бар қосылыстар анықталды.

Үшкомпонентті Кабачник-Филдстің «one-pot» реакциясы – аминофосфонаттар синтездеуде өте ыңғайлы әдіс. Реакция 70-90°C температурада бензол ортада 1-(3-аминопропил)имидазол біріншілік амині, диметилфосфит, карбонильді компонент *o*, *m*, *p*-фторбензальдегидтер көмегімен жүргізілді. Синтезделіп алынған α -аминофосфонаттар шығымы (1-6) 19-62% құрады.



Синтезделінген α -аминофосфонаттар май тәрізді заттар болып, фармакологиялық қасиеттерді зерттеу үшін кристалдық өнімдер алу қажеттілігін туындатты. Сондықтан да аминофосфонаттарды β -циклодекстриннің эквимольярлы мөлшерімен әрекеттестіру арқылы олардың β -циклодекстринмен комплекстері (7-11) алынды.

Реакцияның жүру жолы жұқа қабатты хроматография әдісімен анықталды. Аминофосфонаттар мен олардың комплекстерінің (1-11) құрамы мен құрылысы элементтік анализ, ИҚ және ЯМР спектроскопия әдістерімен дәлелденді.

Кесте 1. Жаңа аминофосфонаттар мен олардың комплекстерінің (1-11) ИК спектроскопия мәліметтері

Қосылыс	ИК-спектр, см ⁻¹				
	C=C(аром.сак.)	C-N	P=O	P-C	C-F
1	1618	1044	1211	762	1044
2	1614	1218	1218	764	1038
3	1607	1054	1220	763	1054
4	1456	1085	1047	758	1085
5	1621	1039	1238	805	1039
6	1465	1050	1224	753	1050
7	1409	1161	1160	758	1030
8	1512	1031	1161	759	1031
9	1430	1032	1163	756	1032
10	1454	1033	1158	759	1033
11	1420	1033	1158	757	1033

ИК спектр мәліметтері бойынша 1409-1621 см⁻¹ C=C ароматикалық жолаққа; 1031-1218 см⁻¹ – C-N; 1047- 1238 см⁻¹ – P=O; 753-805 см⁻¹ - P-C және 1031-1085 см⁻¹ - C-F аймақтарына тән.

2-ші кестеде мақсатты құрылымды дәлелдейтін синтезделген имидазол құрамды аминофосфонаттардағы көміртек атомдарының химиялық ығысулары келтірілді.

Кесте 2. Имидазолды аминофосфонаттардың (1-6) ЯМР ¹³C спектроскопия мәліметтері

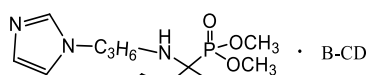
Қосылыс	Химиялық ығысулар (ДМСО-d ₆)				
	<u>N</u> CH ₂ <u>C</u> H ₂ <u>C</u> H ₂ N	<u>C</u> H _{im}	<u>C</u> H(P)	(P)O <u>C</u> H ₃ / (P)O <u>C</u> H ₂ H ₅	<u>C</u> ₆ H ₄ F
 1	27,3	120,2	58,2	52,7	116,4-162,6
	47,8	133,3			
	50,2	137,3			
 2	26,5	120,5	60,7	53,5	115,5-163,8
	47,2	133,9			
	47,4	136,3			
 3	28,0	119,8	71,7	52,4	115,5-168,2
	46,2	132,3			
	49,1	137,6			
 4	27,5	120,0	61,5	16,5	115,3-162,2
	44,9	133,2		63,0	
	51,8	137,3			
 5	27,3	120,5	60,6	16,5	115,4-163,8
	44,9	131,1		63,0	
	56,5	137,4			
 6	26,5	120,5	63,0	16,5	115,5-163,8
	47,2	133,9		63,1	
	47,4	136,3			

ЯМР ^{13}C спектроскопия мәліметтеріне сәйкес этокси тобының сигналдары 16,5 м.ү. ($\text{C}_{14,23}$) және 63,0-63,1 м.ү. ($\text{C}_{13,22}$) аймақтарында тіркелді. Үшіншілік көміртегі атомы (C_{10}) 58,2-71,7 м.ү. аймағында байқалды. Пропильді көміртегі атомдары 26,5-28,0 (C_7), 44,9-56,5 ($\text{C}_{6,8}$) м.ү. аймағында көрінсе, имидазолды көміртегі атомдары 119,8-137,6 ($\text{C}_{2,4,5}$) м.ү. аймағында байқалды.

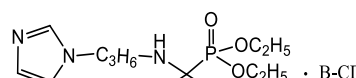
Зертханалық шифрмен САВ-23 және САВ-31 диметил[(3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропиламино)(3-фторфенил)метил]фосфонат пен диэтил[(3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропиламино)(2-фторфенил)метил]фосфонаттардың β -циклодекстринмен комплекстерінің 0,001% концентрациясы қалыпты жағдайда дәнді дақылдардың өніп, өсуін жақсарту белсенділігі зерттелінді.

Зерттеулер *Triticum aestivum* бидай сорттары «Казахстанская-10», «Северянка» және «Мирас» үлгілеріне жүргізілді. «Северянка» және «Мирас» құрғақшылыққа төзімді сорттар, ал «Казахстанская-10» стандарт ретінде зерттелінді. Бидайды САВ көмегімен алдын-ала өңдеу алдымен 3 күн бойы Петри табақшасында жүргізілді. Содан кейін көшеттер гидропоникалық 10 күндік көшеттерге дейін өну үшін көшеттерге ауыстырылды. Ары қарай бақылауға қарағанда биометриялық көрсеткіштері алынды.

САВ-23 «Мирас» сорты сабағының өсімін 21,3%-ке, тамырының ұзындығын 1,08 есе ұлғайтса, САВ-31 «Северянка» сорты сабағының өсімін 18,8%-ке, тамырының ұзындығын 64,3%-ке ұлғайтты (3 кесте).



САВ-23



САВ-31

Кесте 3. Бақылаудағы және САВ-23, САВ-31 қатысуындағы бидайдың үш сорттының биометриялық мәліметтері; n=15

Бидай сорты	Казахстанская 10		Северянка		Мирас	
	Сабағы	Тамыры	Сабағы	Тамыры	Сабағы	Тамыры
САВ-23	15,33±2,29	9,08±2,85	13,36±2,26	8,41±2,64	16,74±1,65 21,3%	9,07±2,88 8%
САВ-31	15,27±2,15	6,71±1,48	20,67±1,86 18,8%	11,09±2,64 64,3%	17,31±1,38	6,8±1,72

Тәжірибелік бөлім

Реакцияның жүру жағдайы ЖҚХ әдісі арқылы алюминий оксиді көмегімен йод буында дақтың пайда болуы арқылы тексерілді. ИК спектрлер «Nicolet 5700 FT-IR» спектрометрінде және ЯМР спектрлер «JNM-ECA 400» спектрометрінде түсірілді.

Аминофосфонаттар мен олардың комплекстерін синтездеу үшін төмендегі әдістеме қолданылды.

*Диалкил[(3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропиламино)(*o,m,n*-фторфенил)метил]фосфонаттарды синтезі.* Конус тәрізді колбаға Дин-Старк қондырмасын кері салқындатқышпен орналастырылып, 2,1 мл (0,018 моль) 1-(3-аминопропил)имидазол, 3,46 мл (0,018 моль) *o,m,n*-фторбензальдегид және 1,7 мл (0,018 моль) диметилфосфитті немесе 2,86 мл (0,018 моль) диэтилфосфитті 185 мл абсолюттенген бензол ортада 20 минут бөлме температурасында араластырады. Реакциялық сұйық бензолдың қайнау температурасына дейін 35 сағ бойы қыздырылды. Реакция аяқталған соң, еріткішті бөліп, қалған май тәрізді сұйықты ыстық гексанмен бірнеше рет шайылды. Гександы фракциядан 19-62% шығыммен диалкил[(3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропиламино)(*o,m,n*-фторфенил)метил]фосфонаттар бөлініп

алынды (R_f 0,11-0,27; Al_2O_3 , элюент – гексан : хлороформ - 1:3).

Диалкил[(3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропиламино)(*o,m,n*-фторфенил)метил]фосфонаттың β -циклодекстринмен комплекстерінің синтезі. Диалкил[(3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропиламино)(*o,m,n*-фторфенил)метил]фосфонаттың эквивалентті мөлшердегі 25 мл этил спиртіндегі ыстық ерітіндісін β -циклодекстриннің 40 мл дистилденген судағы ерітіндісімен араластырады. Қоспа кептіргіш шкафта 50°C-де кептірілді. 86-97% шығыммен диалкил[(3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропиламино)(*o,m,n*-фторфенил)метил]фосфонаттың β -циклодекстринмен аморфты ұнтақ түрінде комплекстері (7-11) синтезделінді.

Қорытындылай келе, диалкил[(3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропиламино)(*o,m,n*-фторфенил)-метил]фосфонаттар мен олардың β -циклодекстринмен комплекстерінің қасиеттері зерттелініп, синтезделген комплекстердің қалыпты жағдайда дәнді дақылдардың өніп, өсуін жақсарту белсенділігі анықтау мақсатында бидай сорттары «Казахстанская-10», «Северянка» және «Мирас» үлгілеріне зерттеу жұмыстары жүргізілді. Биоскрининг нәтижелері бойынша САВ-23 «Мирас» сорты сабағының өсімін 21,3%-ке, тамырының ұзындығын 1,08 есе ұлғайтса, САВ-31 «Северянка» сорты сабағының өсімін 18,8%-ке, тамырының ұзындығын 64,3%-ке ұлғайтты.

Ғылыми-зерттеу жұмысы BR10965255 программасы аясында жүзеге асырылды

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Sharma D., Narasimhan B., Kumar P., Judge V., Narang R., De Clercq E., Balzarini J. Synthesis, antimicrobial and antiviral evaluation of substituted imidazole derivatives // European Journal of Medicinal Chemistry. 2009. 44. P. 2347–2353.
2. Slassi S., Fix-Tailler A., Larcher G., Amine A., El-Ghayoury A. Imidazole and azo-based schiff bases ligands as highly active antifungal and antioxidant components // Heteroatom chemistry. 2019. Article ID 6862170, 8 pages.
3. Zampieri D., Mamolo M.G., Vio L., Banfi E., Scialino G., Fermeglia M., Ferrone M., Priet S. Synthesis, antifungal and antimycobacterial activities of new bis-imidazole derivatives, and prediction of their binding to P45014DM by molecular docking and MM/PBSA method // Bioorganic and Medicinal Chemistry. 2007. 15. P. 7444–7458.
4. Shreenivas M.T., Kumara Swamy B.E., Srinivasa G.R., Sherigara B.S. Synthesis and antibacterial evaluation of some novel aminothiazole derivatives // Der PharmaChemica. 2011. 3(2). P. 156-161.
5. Puratchikodya A., Doble M. Antinociceptive and Anti-Inflammatory Activities and QSAR Studies on 2-Substituted-4, 5 Diphenyl, 1-H imidazole // Bioorganic and Medicinal Chemistry. 2007. 15. P. 1083–1090.
6. Achar C.S., Hosamani K.M., Seetharamareddy H.R. *In-vivo* analgesic and anti-inflammatory activities of newly synthesized benzimidazole derivatives // European Journal of Medicinal Chemistry. 2010. 45. P. 2048–2054.
7. Shingalapur R.V., Hosamani K.M., Keri R.S. Synthesis and evaluation of *in vitro* anti-microbial and anti-tubercular activity of 2-styryl benzimidazoles // European Journal of Medicinal Chemistry. 2009. 44. P. 4244–4248.
8. Liang F., Li Sh., Lindsay S., Zhang P. Synthesis, Physicochemical properties, and hydrogen bonding of 4(5)-substituted 1-*H*-imidazole-2-carboxamide, a potential universal reader for DNA sequencing by recognition tunneling // Chemistry. 2012. Vol. 18(19). P. 5998–6007.
9. Ю В К., Малмакова А.Е., Даулетбай П., Пралиев К.Д., Жумакова С.С., Амиркулова М.К., Кадырова Д.М., Сатбаева Э.М. Новые фосфорорганические соединения как потенциальные анестетики // Хим. журн. Казахстана. 2019 (1). С. 76-84.
10. Патент на полезную модель №4762. Комплекс 3-(3-метоксипропил)-7-(3-имидазолопропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана с β -циклодекстрином, обладающий местноанестезирующей активностью. Пралиев К.Д., Ю В К., Малмакова А.Е., Қалдыбаева А.Б., Кадырова Д.М., Сатбаева Э.М., Амиркулова М.К.
11. Патент на полезную модель №2979 РК. Диметил[(4-бензгидрилпиперазин-1-ил)(фторфенил)метил]фосфонат, обладающий местноанестезирующей активностью / Пралиев К.Д., Ю В.К., Малмакова А.Е., Далжанова Г.А., Ахметсадық О., Сатбаева Э.М., Амиркулова М.К., Кадырова Д.М. бюл. №27, 23.07.2018, 5 с.

ISOLATION OF ARTEMISETIN FROM VEGETABLE RAW MATERIALS OF AJANIA FRUTICULOSA

Syzdykova D.M., Takibaeva A.T.

Kazakhstan, Karaganda, KTU, e-mail: tatieva_d@mail.ru

Currently, in medical practice, primarily due to the growth of toxicallergic diseases and drug resistance due to the use of synthetic drugs, herbal medicines are becoming more and more popular. Among the active substances of plant origin, flavonoids are distinguished - biologically active substances with a wide range of pharmacological (choleric and hepatoprotective) action [1].

Flavonoids are among the extremely widespread plant metabolites. For more than 7,500 flavonoids belonging to several dozen structural types, a well-established molecular structure has been described. Scientists of large scientific schools in many countries of the world are engaged in a comprehensive study of flavonoids, including, in addition to establishing the structure, disclosing their useful properties, in particular pharmacological activity [2]. Interest in these compounds is constantly growing, which is largely due to such extremely valuable properties of flavonoids as antioxidant activity and the associated ability of many metabolites of this class to act as agents that prevent or inhibit the formation of tumors, strengthen blood vessels, protect the liver and gastrointestinal the intestinal tract, stimulating the work of the brain and heart, which are biologically active additives in medical and dietary nutrition. Flavonoid compounds are one of the most common classes of natural compounds with a wide range of biological effects. The structural diversity of this class of compounds made it possible to create on their basis a number of highly effective and low-toxic drugs that have anti-inflammatory, antiallergic, hepatoprotective, antioxidant and other types of action.

Interest in phenolic compounds and their biological action, in particular, is caused by the wide, almost universal, distribution in the plant and animal world, the presence in this class of substances with a sufficiently high and diverse chemical, biochemical and physiological activity [3].

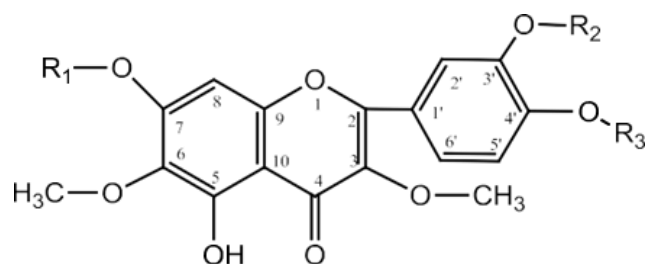
It should be noted that phenolic compounds, possessing various biological effects, are practically non-toxic. Numerous *in vitro* experiments have shown that inhibitors - antioxidants have the ability to suppress redox processes in cancer cells, reduce the content of ribonucleic acid in them (RNA, inhibit protein biosynthesis. Some of these effects can be explained by the action of free radicals formed as a result of the transformation inhibitors in the cellular substrate.

The relevance of the work is associated with the fact that flavonoids have always attracted the attention of researchers for their valuable properties, in particular, high biological activity, combined with selectivity of physiological action and low toxicity. The structural diversity of this class of compounds made it possible to create on their basis a number of highly effective and low-toxic drugs that have anti-inflammatory, antiallergic, hepatoprotective, antioxidant and other types of action [4].

The aim of the research work is to develop an effective method for the isolation of flavonoids from plant materials of *Ajania dwarf shrub*. To achieve it, the following tasks are being solved:

1. Study of the flavonoid composition of raw materials of *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak).
2. Development of technology for the isolation of flavonoids from raw materials.
3. Determination of the pharmacological action of the obtained compounds.

The object of the research is the raw material of *Ajania dwarf shrub*. The alcoholic extract of the aerial part of *Ajania dwarf shrub* exhibits myotropic, antispasmodic and vasodilating properties. The chemical composition of dwarf shrub is not well understood: three flavonoids were found in its aerial part: artemisetin, axillarin, 5,3', 4'-trioxy-3,6,7-trimethoxyflavone. In the composition of the essential oil were found: *a-thujone*, *camphene*, *p-cymene*, *camphor* and *1,8-cineole* [5].



R1 = Me, R2 = R, R3 = H-5,3',4'-dioxy-3,6,7-trimethoxyflavone

R1 = Me, R2 = Me, R3 = Me - artemisetin

R1 = H, R2 = H, R3 = H – axillar

Extraction of the herb of ayania primrose (*Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak) series 030119 with 96% ethyl alcohol weighing 12.9 kg was carried out. Received 1.239 kg. thick extract.

Water-alcohol processing of the extract of ayania dwarf shrub. 3000 ml of ethanol and 1500 ml of water (1: 2 by volume) were added to the extract of ayania with a dwarf shrub mass of 1.239 kg. Stirred, dissolved and left overnight. The deposited ballast substance was filtered through a folded filter. Chloroform (25 * 100 ml) was added to the filtrate. The chloroform fraction was distilled off under vacuum. Received 237.97 g of chloroform extract of dwarf shrub.

The quantitative content of artemisetin in the chloroform extract and in the ballast of dwarf shrub was determined by HPLC. The quantitative content of artemisetin in the chloroform extract is 4.44%, and in the ballast - 0.023%.

At present, chromatographic separation of the sum of extractives of chloroform extraction of dwarf shrub (*Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak) weighing 75 g is being carried out.

Received 0.111 g of artemisetin. The purity of the sample was determined by HPLC and was 99.34%. (Mp = 157.9-161.4 ° C UV: 204,255,273,347 IR: 3001,2951,2925,1666,1589,1557,1490,1431,1327,1266,1242,1167)

In the course of the work, the chemical composition of the dwarf shrub growing on the territory of Kazakhstan was considered. After carrying out the extraction and chromatographic separation of the sum of extractive substances, the content of biologically active compounds, flavonoids, was determined. Their structure was established using modern spectral methods.

Bibliography

1. Tuleuov B.I. Phytoecdysteroids and flavonoids, prospects for their use in medicine // Development, research and marketing of new pharmaceutical products. Sat. scientific. tr. Pyatigorsk. 2007. Issue. 62. P. 559-561.
2. Korulkin D.Yu., Abilov Zh.A., Muzychkina R.A., Tolstikov G.A. Natural flavonoids. Novosibirsk: "Geo". 2007. P. 232
3. Tarakhovsky Yu.S., Kim Yu.A., Abdrasilov B.S, Muzafarov E.N. Flavonoids: biochemistry, biophysics, medicine / Pushchino: Sunchrobook, 2013. 310 p.
4. Tuleuov B.I. Flavonoids of Saltwort Hill as a basis for food additives, herbal remedies and chemical transformations // Pharmacy of Kazakhstan. 2004. Special. release. P. 64-67.
5. Kurkin V.A. Pharmacognosy: A textbook for students of pharmaceutical universities. Samara: LLC "Etching", GOUVPO "Sam GMU", 2014. 1180 p.

ПЯТЬ ГЛОБАЛЬНЫХ ВЫЗОВОВ XXI ВЕКА И ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ИХ РЕШЕНИЮ

Усманов С.

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

Обеспечение всевозрастающего населения нашей планеты полноценными продуктами питания в XXI-м веке является весьма актуальным, для которого инновационное развитие Агропромышленного комплекса, и, в частности, производство растениеводства, имеет большое значение [1].

Химизация производства растениеводства, в частности применение минеральных удобрений, привела к угрозе потери продовольственной безопасности Государств, основной причиной которой стали: деградации земель; снижение гумуса; ухудшение экологии почвы [3].

Президент Республики Казахстан в своем обращении к народу Казахстана отмечает, что *вода - крайне ограниченный ресурс*, и борьба за обладание ее источниками уже становится важнейшим фактором геополитики и конфликтов на планете. Дефицит воды в недалеком будущем может создать большие проблемы в мегаполисах и в поливном земледелии.

Для решения вышеприведенных вызовов XXI века АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» совместно с ТОО Научно-производственное объединение «Ана Жер» разработало новое поколение фитобиопрепаратов – микробиоудобрение МЭРС, эффект действия которого основан на использовании неисчерпаемой бесплатной энергии почвенных микро – и макроорганизмов, что является новым направлением в обеспечении продуктов питания населения нашей планеты в XXI веке [2, 4].

Инвестирование МЭРС в растениеводство Республик Казахстан и Узбекистан, Государства Туркменистан может явиться основой выполнения направлений - развития и либерализации экономик, развития социальной сферы «Стратегии действий по дальнейшему развитию государств Центральной Азии на 2019-2023 годы.

Результаты и обсуждения

Анализ пяти глобальных вызовов XXI века и задач «Стратегии «Казахстан – 2050»

Президент Республики Казахстан Н.А. Назарбаев в обращении к народу Казахстана от 14 декабря 2012 года отметил 5 глобальных вызовов XXI века, связанных с обеспечением всевозрастающего населения нашей планеты продуктами питания.

В послании к народу Казахстана от 17 января 2014 года для обеспечения прогресса страны он выделил следующее: за счет внедрения наукоемкой модели экономики увеличить до 70% экспортный потенциал не сырьевой продукции; в два раза снизить энергоемкость валового и внутреннего продукта; для создания новых технологических отраслей экономики обеспечить рост финансирования науки до уровня, не ниже 3,1% от ВВП.

В данной статье мы остановились на пяти глобальных вызовах XXI века и попытались обозначить пути их решения.

1. Угроза глобальной продовольственной безопасности

Для выполнения поставленных задач Правительством РК было проведено Совещание с участием Президента Республики Казахстан (Протокол № 01-7.1 от 23.01.2013 г.), где в пункте 3.4 «Стратегия «Казахстан – 2050» предусмотрено «Внедрение передового опыта использования влаго- и ресурсосберегающих технологий, обеспечение сельского хозяйства семенами, удобрениями и средствами защиты растений».

Наша справка. В мире недобор урожая из-за засухи составляет более 30%, жаркого

ветра (сухостей) - 15% и из производимых 730 млн. т пшеницы доля слабой пшеницы (фуражное зерно) имеет значение 52-55%, (Узбекистане - 100%, Туркменистане - 70%, Российской Федерации - более 30%, Украине - более 27%).

Используемые в растениеводстве минеральные удобрения и средства защиты растений имеют ряд существенных недостатков. Коэффициент использования азота туков не превышает 35%, пентаоксида фосфора – 20%. Как минеральные удобрения, так и средства защиты растений, снижают качество сельскохозяйственных культур. Потенциал средств питания и защиты растений исчерпан, и он не в состоянии обеспечить продуктами питания (тем более качественными) население нашей планеты в XXI веке. Уже к 2040 году будет необходимо повысить урожайность продукции растениеводства на 70%.

Казахстан, из-за несвоевременного выпадения осадков, занимает последнее место в мире по сбору зерновых на единицу посевной площади.

Также следует отметить, что сельхозтоваропроизводителями используется не более 20% минеральных удобрений, из выпускаемых в Республике Казахстан. При этом доля минерального питания в формировании растений составляет не более 10%, а оставшиеся 90% - приходятся на почвенные ресурсы.

Наши предложения: Необходимо создание и продвижение на рынок новых, абсолютно инновационных препаратов, которые могли бы обеспечить: более полное питание и защиту растений; повышение засухо- и жароустойчивости (сухостей) растений; увеличение урожайности сельскохозяйственных культур на богарных землях на 20-50%, на поливе - 40-100%; получение качественной и экологически чистой продукции.

2. Исчерпаемость ресурсов земель

Наряду с природными богатствами мы должны бережно относиться к почвенному плодородию. Если мы *потеряем* почвенное плодородие, то нам *не нужны* будут *нефть, газ, электроэнергия*.

Почвенное плодородие является единственным источником для пропитания всего живого на Земле. Важным в сохранении баланса в экосистеме является почвенный покров. Наивности человечества нет предела, потеря почвенного плодородия и, соответственно почвенного покрова, остановит жизнь на нашей планете.

Сегодня из-за деятельности человека в мире теряется 26 млрд.т в год плодородного слоя почвы. При этом ежегодно наблюдается интенсивный процесс деградации почв, который в последние годы увеличился в 30 раз в сравнении с историческим периодом голоцена.

Наша справка. Эффект Арала. По данным ООН, из-за высыхания Арала несколько сот миллионов тонн пыли, песка и соли витает в воздухе, и они уже достигли Индийского океана, нарушая экосистему 20–25% нашей планеты. Из года в год пахотные земли Республики Узбекистан сокращаются, вследствие заноса их песком и солью.

Наши почвы дошли до критической точки. Дальнейшая деградация земель приведет к полной деструкции почв, и она превратится в пыль и выветрится. В результате: 1. Человечество ждет голод. 2. Пыль затмит солнце, что приведет к мировой катастрофе.

2.1. Деградация земель и Парниковый эффект из-за применения минеральных удобрений

Для повышения урожайности с/х культур во всем мире используют минеральные удобрения. Однако минеральные удобрения, особенно азотные резко увеличивают численность олиготрофных микроорганизмов в 5-9 раз, которые минерализуют гумус и органические вещества почвы. При внесении в почву 100 кг/га аммиачной селитры происходит разложение 250-500 кг/га органических веществ, при этом в газовую фазу выделяется 150-300 кг/га углекислого газа, 11,5-23 кг/га азота почв в виде его диоксида и оксида, по эквиваленту превышающие азот вносимых удобрений.

По данным лауреатов Нобелевской премии за 2007 г. «вклад» минеральных удобрений в парниковый эффект составляет 20-22%. Их предложения: для снижения парникового эффекта из-за минерального питания и деградации земель уменьшить норму использования

туков.

Сегодня 20–22% всего накопленного углекислого газа в атмосфере – это результат разрушения гумуса и органических соединений почвы вследствие применения минеральных удобрений.

В развитых государствах мира на поливных землях, где NPK-удобрения использовались согласно научно-обоснованным рекомендациям, потеряно до 60% гумуса. Если бы эти средства питания растений положительно влияли на гумус почвы, разве бы это случилось? Интенсивное применение минеральных удобрений в Китае привело к тому, что из 129 миллионов га посевных площадей 100 миллионов деградированы. Поэтому в Китае принято решение уменьшить нормы использования минеральных удобрений в 2 раза, обеспечивая их эффективность за счет микроорганизмов.

Человечество, удобряя почву, невольно удобряет и Мировой океан, вследствие чего повышается скорость поглощения углекислого газа, который приводит к интенсивному выделению в атмосферу закиси азота. При этом неумеренное потребление минеральных удобрений, и в первую очередь нитратов, снижает содержание кислорода в почве, а это способствует повышенному выделению в атмосферу закиси азота и метана.

Углекислый газ (диоксид углерода), пропуская длинноволновые лучи света к поверхности Земли, задерживает отражение коротковолнового излучения, что приводит к нагреванию поверхности планеты и изменению климата. Окислы азота оказывают отрицательное влияние на парниковый эффект, баланс различных экосистем и здоровье людей. Закись азота вредит нашей атмосфере в 300 раз интенсивнее, чем углекислый газ, и является главной причиной разрушения озонового слоя Земли. Метан – мощный парниковый газ, отрицательный эффект которого сильнее двуокиси углерода в 21 раз.

2.2. Проблемы кормовой базы и пастбищ для животноводства

1. Годовая потребность животноводства в кормах 30-32 млн.т кормовых единиц.
2. Реальное потребление 18-20 млн. тонн. Дефицит 38-40%.
3. Посевы многолетних трав сократились от 2,3 до 1,4 млн.га, однолетних трав - от 2,2 млн.га до 105 тыс.га.
4. Более половины используемых пастбищ - 70 млн.га, деградированы.
5. Для полноценного обеспечения нынешнего поголовья скота пастбищным кормом, необходимо внести в оборот около 30 млн. га пастбищ.

Наши предложения: Государство должно озадачить ученых созданием новых, абсолютно инновационных препаратов, которые могли бы обеспечить:

- снижение парникового эффекта;
- сохранение и повышение почвенного плодородия;
- получение высоких и качественных урожаев сельскохозяйственных культур;
- восстановление деградированных пастбищ и, в условиях дефицита почвенной влаги, продление периода вегетации растений;
- снижение себестоимости мясомолочной продукции за счет повышения рентабельности возделывания кормовых культур.

2.3. Острый дефицит воды

Президент Республики Казахстан в своем обращении к народу Казахстана отмечает, что *вода - крайне ограниченный ресурс*, и борьба за обладание ее источниками уже становится важнейшим фактором геополитики и конфликтов на планете. Дефицит воды в недалеком будущем может создать большие проблемы в мегаполисах и в поливном земледелии.

Наша справка:

1. Как было отмечено, из-за дефицита почвенной влаги мы находимся на последнем месте в мире по сбору урожая пшеницы на единицу посевной площади.
2. В поливном земледелии 20-25 % выращиваемых овощебахчевых культур не востребовано населением.
3. В Алматинской области на посевной площади 470 тыс. га для полива расходуется

более 2 млрд.куб.м. пресной воды, а годовая потребность в водообеспечении г.Алматы составляет не более 600 млн.куб.м. Снижение нормы поливной воды на 25 % может обеспечить водой еще один город с населением, большим чем Алматы.

Наше предложение:

1. Необходимо разрабатывать инновационные препараты и технологии, обеспечивающие высокие урожаи с/х культур, кроме капельного орошения, при снижении нормы поливной воды в 1,3-1,7 раза.

2. Нужно, с учетом потребительского спроса, наладить государственное регулирование выращивания продукции растениеводства на поливе.

3. Очень интересная идея – использование подпочвенных вод за счет мощной корневой системы. Для этого нужно определить глубину залегания грунтовых вод по зонам и областям, определить препараты, усиливающие корневую систему растений.

4. Сбалансированная транспирация влаги из почвы в растение и снижение испарения влаги из растений может стать одной из основ повышения КПД использования почвенной влаги.

2.4. Глобальная энергетическая безопасность

Назарбаев Н.А. сказал следующее: «Наступает новая эра, в которой человеческая жизнедеятельность будет основываться не только и не столько на нефти и газе, сколько на возобновляемых источниках энергии».

Наша справка. Как было сказано ранее, для повышения урожайности с/х культур используют минеральные удобрения, а для ее сохранения - пестицидные препараты, производство которых очень энергоемко.

Для выпуска 1 т минерального питания необходимо 6 тыс.Квт электроэнергии. Следует отметить, что во времена СССР в конце 80-х годов в Казахстане применялось 1,3 млн.т. минеральных удобрений.

Наше предложение. Оно заключается в использовании в производстве растениеводства неисчерпаемой бесплатной энергии почвенных микроорганизмов, численностью в одном грамме почвы 4-16 млрд.КОЕ, а также мощной корневой системы. Кроме того, необходимо создание новых инновационных биопрепаратов, обеспечивающих высокую эффективность минеральных удобрений при снижении нормы их применения в 2-4 раза.

2.5. Недостатки второй и третьей индустриальных революций

Наша справка. В XX-м веке численность населения нашей планеты увеличилась от 1,6 млрд. до 6 млрд. человек, в 2011 году она достигла 7 млрд., а в 2014 году 7,3 млрд., поэтому все эти вызовы связаны с обеспечением всевозрастающего населения нашей планеты продуктами питания в XXI-м веке.

Научно-технический прогресс, вторая индустриальная революция и погоня за большими прибылями в XX-м веке привели, в целом в мире, к большим проблемам, связанным с нарушением экосистемы.

В этом немалая доля принадлежит интенсивной химизации сельскохозяйственного производства с использованием минеральных удобрений и средств защиты растений, что привело к деградации земель и увеличению выбросов в атмосферу углекислого газа, метана и азота. Ученые экологи предупреждают, что если не сбавить обороты, то уже к 2050 г. человечество может столкнуться с экологической катастрофой.

Последствиями могут явиться: изменение климата; необходимость многомиллиардных инвестиций на преобразование сельского хозяйства; рост цен на пищевые продукты; затопление больших территорий и голод; переселение людей, что неизбежно приведет к внутринациональным и межнациональным трениям и конфликтам. Таким образом, экологические изменения вызовут экономические последствия, а вместе с тем и политические потрясения.

Сегодня в мире более 1 млрд. человек проживают за чертой бедности. Глобальное потепление или похолодание в итоге приведут к исчезновению жизни на земле. Деградация земель, дефицит поливной воды и почвенной влаги, заморозки, жаркие ветра повлекут за

собой резкое снижение запасов продовольствия.

Наше предложение: Необходимы новые инновационные разработки в Четвертой индустриальной революции, скорее всего «инновационной революции», устраняющие недостатки Второй и Третьей индустриальных революций, в частности по: сохранению почвенного плодородия; снижению негативного влияния минеральных удобрений и пестицидов на парниковый эффект и деградацию земель; получению высоких стабильных урожаев с/х культур в экстремальных погодных условиях. Этим решением можно продлить стабильность в мире на несколько столетий.

3. Новое поколение биопрепаратов – микробиоудобрение МЭРС в решении проблемных вопросов земледелия и растениеводства в XXI веке [4 - 6]

3.1. Микробиоудобрение МЭРС - основа использования неисчерпаемой бесплатной энергии почвенных микроорганизмов и мощной корневой системы

Впервые в мировой практике предложен *уникальный механизм обеспечения* всевозрастающего населения нашей планеты продуктами питания, *сохранения* и воспроизводства почвенного плодородия, *получения* качественных и экологически чистых высоких урожаев продукции растениеводства *путем использования* неисчерпаемой бесплатной энергии почвенных микроорганизмов численностью в 1 г почвы от 4-16 млрд. КОЕ и *увеличения* массы корневой системы растений в 2-2,5 раза (рисунок 1), *за счет применения* отечественного биопрепарата – микробиоудобрения МЭРС при снижении нормы минеральных удобрений и поливной воды, *в условиях* дефицита почвенной влаги, высоких температур (45-50°C), засухе, засоленности земель.



а) распространение корневой системы вглубь почвы; б) влияние МЭРС на объем корневой системы яровой мягкой пшеницы и хлопчатника

Рисунок 1. Влияние микробиоудобрения МЭРС на корневую систему растений

Сочетанием минеральных удобрений с отечественными биопрепаратами достигается *повышение* численности в 1,5-5 раз микроорганизмов, обеспечивающих накопление органических веществ и NPK питание растений и *снижение* в 1,7-9 раз численности бактерий, разлагающих гумус и нитратный азот почвы, *вследствие чего* каждый грамм почвы превращается в *мини завод* по производству питательных элементов и органических веществ.

В результате достигается: минерализация растительных остатков; фиксация атмосферного азота; перевод трудно- и нерастворимых соединений фосфора и других элементов в растворимые соли; снижение разложения гумуса и нитратного азота почв.

Мощная корневая система является основой поступления дополнительных питательных элементов и влаги в растение из нижних незадействованных слоев почвы и

является материалом для накопления в ней органических веществ.

В итоге, растения своевременно получают дополнительно влаги и питания на 20-25%, а почва - 5-20 т/га органоминеральных соединений.

Все это в комплексе позволяет не только *сохранить* почвенное плодородие, но и *дополнительно накопить* в почве 5-20 т/га органических веществ и 35–40 и более кг/га NPK-питательных элементов.

Использование отечественных биопрепаратов в течение 4–5 лет позволит довести плодородный слой почвы от 30–40 см до 50–60 см.

3.2 Производство и реализация биопрепарата МЭРС

По договоренности с ТОО «Ордабасы» на заводе производства пестицидных препаратов в г. Шымкент 2009-2016 гг. ТОО «Хазрат-Али-Акбар» выпускает микробиоудобрение МЭРС. Мощность производства позволяет полностью покрыть посевы Республики Казахстан, Российской Федерации, Узбекистана, Независимого Государства Туркменистан в биопрепаратах и биоудобрениях.

Микробиоудобрение МЭРС сертифицировано в Республиках Казахстан и Узбекистан, Государстве Туркменистан, Российской Федерации. Имеются все разрешительные документы на производство и применение.

В Республике Казахстан опытные, опытно-производственные и производственные работы проведены на 20 культурах, в Республике Узбекистан - 9 культурах, Российской Федерации - 7 культурах, Независимом Туркменистане – 10 культурах;

Производственное применение в Республике Узбекистан произведено в 8 областях, Независимом Государстве Туркменистан – 2 велятах, Российской Федерации – 6 субъектах.

За 2009–2017 гг. биопрепараты в Республике Казахстан реализованы по субсидии.

В 2014 г. в Республике Узбекистан МЭРС для применения на посевах с/х культур был подписан контракт на сумму 500 тыс. долларов США, однако из-за невозможности проведения валютных операций препарат был возвращен. После разрешения валютных операций в 2018 г. 150 сельхоз товаропроизводителей Наманганской и Ферганской областей приобрели МЭРС в количестве 4 т и используют на посевной площади 2,5 га.

В 2016 - 2017 гг. Дайханским объединениям Государства Туркменистан поставлено 87 т МЭРС.

Фактический доход СХТП Республики Казахстан от использования микробиоудобрения МЭРС в период 2003-2018 гг. на посевной площади 3 605 тыс. га составил более 80 млрд. тенге и фермеров Независимого Государства Туркменистан на площади 90 тыс. га – более 30 млн. долларов США.

3.3. Относительно качества продукции

В Краснодарском крае РФ 50% на посевах мягкой пшеницы, Республике Узбекистан – 95% и Независимом Туркменистане – 80% получают пшеницу меньше 3 класса, которые непригодны в производстве хлебобулочных изделий без добавок из-за низкого содержания клейковины и плохого его качества (фуражная пшеница).

Проведенными фундаментальными и прикладными исследованиями в этих регионах установлено, что биопрепараты обеспечивают получение товарной пшеницы 3 класса с выходом качественной клейковины более 24%, обладающих хорошими качественными показателями муки, теста и выпеченного хлеба.

В таблице 1 представлены данные по влиянию МЭРС на урожай и качественные показатели озимой мягкой пшеницы (сорт Звезда, НИИ зерна и зернобобовых культур - Андижан, Республика Узбекистан, 2011 г.).

Таблица 1. Влияние МЭРС на урожай и качественные показатели озимой мягкой пшеницы (сорт Звезда) (НИИ зерна и зернобобовых культур - Андижан, Республика Узбекистан, 2011 г.)

Варианты	Прибавка урожая, ц/га	Натура, г/л	Клейковина		
			кол-во, %	качество, ед. ИДК	группа
1. Контроль	-	870	28	115	III
2. Обработка семян с МЭРС, 200 мл/га, обработка растений с МЭРС в фазу кущения, 300 мл/га	8,5	900	34	85	II
3. Обработка растений с МЭРС в фазу кущения, 200 мл/га и молочной спелости, 300 мл/га	11,0	900	36	85	II
4. Обработка растений с МЭРС в фазу молочной спелости, 500 мл/га	8,0	900	36	85	II

Из полученных данных следует, что МЭРС обеспечивает прибавку урожая 8 – 11 ц/га, дополнительное содержание клейковины 6 - 8 % и качество клейковины II группы (это соответствует мировому стандарту 3 класса мягкой пшеницы).

Результаты лабораторных испытаний в Кашкадарьинском НИИ селекции и семеноводства зерновых колосовых культур в сезон 2012 г. показали, что МЭРС обеспечил получение пшеницы с хорошими качественными показателями зерна, муки, теста и хлеба, в то время как на контроле показатели хлеба оказались ниже среднего.

Результаты лабораторных испытаний в Кашкадарьинском НИИ селекции и семеноводства зерновых колосовых культур в сезон 2012 г. показали, что МЭРС обеспечил получение пшеницы с хорошими качественными показателями зерна, муки, теста и хлеба, в то время как на контроле показатели хлеба оказались ниже среднего.

Контроль:

- мука – 150 г; масса хлеба - 0,480 кг; длина – 13,5 см; ширина – 7,5 см; высота – 7,4 см.

МЭРС - обработка семян, 0,1 л/га + обработка растений (кущение), 0,2 л/га + обработка растений (молочная спелость), 0,2 л/га:

- мука – 150 г; масса хлеба – 0,610 кг; длина – 13,5 см; ширина – 7,5 см; высота – 10 см.

Основным критерием приобретения странами Евросоюза пшеницы являются качественные показатели теста, особенно удельная работа деформации теста. В таблице 2 представлены результаты исследований, проведенные Казахстанским филиалом компании “SGS group” по влиянию биопрепарата “Риверм” (Украина) и микробиоудобрения МЭРС (Казахстан) на качественные показатели теста.

Компания “SGS group”, штаб-квартира которой находится в г. Женева, является мировым лидером на рынке контроля, экспертизы, испытаний и сертификации, в сети которой работает 56 000 сотрудников в более 1000 офисах и лабораториях по всему миру, признана мировым эталоном качества и деловой этики.

Из полученных данных следует, что все показатели микробиоудобрения МЭРС имеют лучшие значения в сравнении с контролем и эталонным препаратом.

Таблица 2. Влияние биопрепарата “Риверм” (Украина) и микробиоудобрения МЭРС на качественные показатели теста

Параметры	Варианты				
	1	2	3	4	5
Удельная работа деформации теста (W), 10 ⁻⁴ Дж	358	303	414	370	391
Индекс разбухания теста (G), см ³	18,6	17,0	19,2	19,0	19,1
Упругость теста (P), мм	121,0	120,0	129,0	133,0	124,0
Растяжимость теста (L), мм	70	58	74	73	74
Белок, %	14,78	14,96	15,63	15,91	15,76
Клейковина, %	27,5	27,5	29,7	30,6	30,0
Влажность, %	10,68	10,64	10,80	10,66	10,59

Варианты:

1 - Контроль, протравитель семян “Скарлет”, 0,35 л/т + фунгицид “Титул-390”, 0,32 л/га;

2 - Эталон, биопрепарат “Риверм” (Украина), 0,4 л/т, “Скарлет”, 0,35 л/т + “Риверм”, 5,0 л/га, “Титул-390”, 0,32 л/га;

3 - Вариант-2, МЭРС, 0,15 л/т, “Скарлет”, 0,35 л/т + МЭРС, 0,03 л/га, “Титул-390”, 0,16 л/га;

4 - Вариант-3, МЭРС, 0,15 л/т, “Скарлет”, 0,175 л/т + МЭРС, 0,03 л/га, “Титул-390”, 0,32 л/га;

5 - Вариант-6, МЭРС, 0,15 л/т + МЭРС, 0,03 л/га, “Титул-390”, 0,16 л/га.

Исследования, проведенные в Краснодарском и Ставропольском краях Российской Федерации, Государства Туркменистан, также подтвердили повышение количества и качества клейковины озимой мягкой пшеницы.

Если учесть, что в мире из выращиваемых 730 млн. т/год мягкой пшеницы более 50% является фуражной, то полученные результаты в целом имеют огромное значение для производства зерна в мире.

Впервые в мировой практике МЭРС обеспечил получение экологически чистой пшеницы, соответствующей Европейским стандартам качества, которая в ТОО «Иволга-Холдинг» Республике Казахстан возделывалась с 2011 по 2013 годы на общей посевной площади 36 тыс. га и поставлялась для Королевского двора Англии.

Дополнительный урожай экологически чистой пшеницы за период 2010-2012 гг. за счет применения МЭРС на посевной площади 12 000 га составил 10 800 т.

Установлено, что МЭРС: повышает выход товарной продукции на 14-18%, сухого вещества на 12-22%, содержание витаминов, сахаров и полезных веществ на 8-10%; снижают нитраты на 32-37%; сокращают сроки созревания культур на 10-12 дней; продлевают фотосинтез на 5-12 дней в условиях засухи и накопление биомассы 20–40%; повышают кулинарные качества на 15-18%.

3.4. Относительно энерго-, влаго- и ресурсосбережения

Установлено, сочетанием биопрепаратов с минеральными удобрениями и пестицидами:

- *обеспечение* растений дополнительными 16 питательными элементами от потенциала почвы на 30-100%;

- *продление* жизнедеятельности овощебахчевых культур в 1,5-2 раза при своевременном созревании плодов за счет ресинтеза белка, что позволяет получить дополнительный урожай 100% и более;

- *сохранение* от использования МЭРС в баковой смеси с пестицидами минимально

0,8 т/га гумуса и 30 кг/га нитратного азота почвы, а это на площади 10 млн. га обеспечит сохранение гумуса – до 20 млн. т/г, нитратного азота почвы – до 1 млн.т/г;

- *накопление* дополнительных усваиваемых питательных элементов после уборки урожая в сравнении с применением традиционных удобрений, в пересчете на минеральные удобрения: аммиачной селитры – 50-200 кг/га, аммофоса – 40-200 кг/га, хлорида калия – 50-200 кг/га;

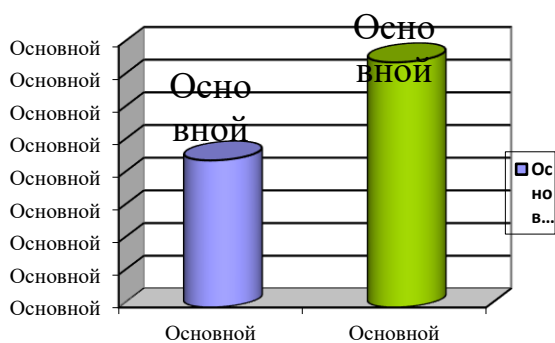
- *снижение* нормы использования минеральных удобрений в 2-3 раза, поливной воды – в 1,5-2 раза и степени риска возврата заемных средств за счет дополнительного урожая на 50-100%.

- *снижение* себестоимости продукции на 20-25% и химической нагрузки на почву на 30-35%;

Если учесть, что почва является основным источником пропитания всего живого на земле, то приведенные полученные достоверные данные, даже в масштабах одной Республики, имеют колоссальное стратегическое значение.

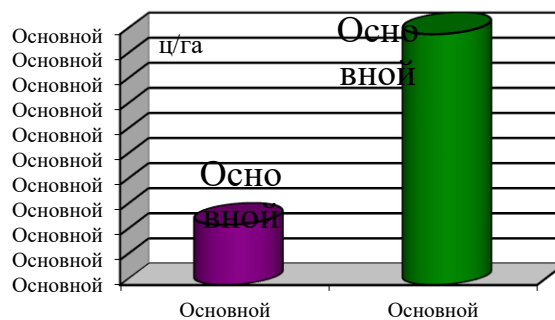
3.5. Получение высоких качественных урожаев в экстремальных условиях дефицита поливной воды, почвенной влаги, холода, жарких ветров, засоленности земель

В экстремальных условиях (сухостей) при снижении нормы поливной воды в 1,3-2 раза МЭРС в ЮКО, Жамбылской и Алматинской областях обеспечивают увеличение выхода товарной продукции на 150-300% (рисунок 2, 3).



1 Эталон - аммиачная селитра (АС) – 800 кг/га;
2 АС – 680 кг/га, МЭРС – 2 л/га

Рисунок 2. Влияние МЭРС на урожай лука при снижении нормы поливной воды в 1,5 раза (ТОО «NAZDANA»)



1 Эталон - АС – 200 кг/га;
2 АС – 200 кг/га, МЭРС - 1,5 л/га

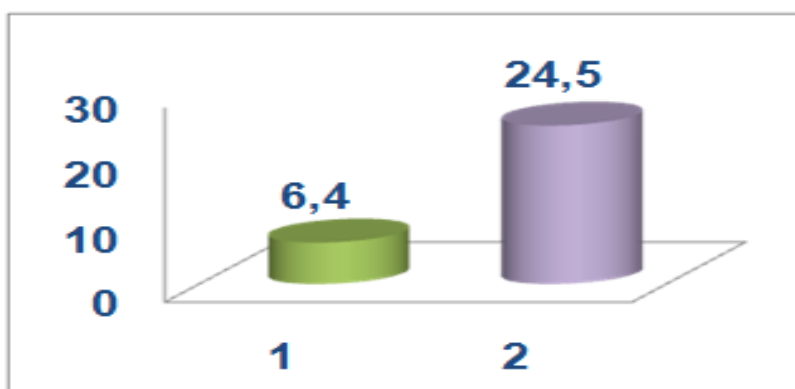
Рисунок 3. Влияние МЭРС на урожай арбуза при снижении нормы поливной воды в 2 раза (КХ «Огай»)

Применение МЭРС в растениеводстве Алматинской области, при снижении нормы поливной воды на 25-30% позволит без ущерба для качества и количества с/х продукции обеспечить водой еще один мегаполис как Алматы.

Отечественные биопрепараты за счет мощной корневой системы позволяют трансформировать влагу из нижних незадействованных слоев почвы и использовать грунтовые воды. Пример – получение в ЮКО (КХ «С-Қайрат» и КХ «Али Қожа» Мактааральский район, ТОО «Т-Куандык» Сарыагашский район, без единого полива, урожая хлопка-сырца 24-28 ц/га при контроле 4-8 ц/га (рисунок 4).

Без полива (2007 г., 2012 г.)

Урожай, ц/га



1 - АС – 200 кг/га; 2 - АС – 200 кг/га, МЭРС – 1,3 л/га

Рисунок 4. Эффективность микробиоудобрения МЭРС на хлопчатнике (2007, 2012 гг.)

Микробиоудобрение МЭРС при снижении нормы поливной воды в 2 раза на посевах хлопчатника при использовании отечественных семян позволяет получить дополнительный урожай хлопка-сырца 10 ц/га, а при применении турецких семян без единого полива обеспечивает прибавку урожая 20 ц/га (рисунок 5). Реализация дополнительного урожая обеспечит покрытие затрат на одном гектаре на 100-200%.



а) Отечественные семена

б) Турецкие семена

Рисунок 5. Эффективность микробиоудобрения МЭРС на хлопчатнике

В Республике Узбекистан МЭРС на посевах хлопчатника при искусственном снижении нормы поливной воды на 25-40% обеспечил полноценный урожай хлопка-сырца.

Полномасштабное применение МЭРС в Республике Узбекистан позволит сэкономить 2-3 млрд. куб. м дефицитной поливной воды при обеспечении количественных и качественных показателей продукции растениеводства.

Полученные результаты также имеют большое значение для мировой практики.

Биопрепараты способствуют в экстремальных условиях дефицита поливной воды, почвенной влаги, холода, жарких ветров, засоленности земель:

- *повышению* урожайности сельскохозяйственных культур на 30-100%;
- *повышению* сопротивляемости растений к негативному влиянию пестицидов;
- *повышению* урожайности сельскохозяйственных культур в отсутствие минерального питания в Северных регионах Республики Казахстан в условиях засухи на 20-80%, Южных - 25-50% и более.
- *снижению* нормы использования минеральных удобрений в 2-3 раза и получение дополнительного урожая в сравнении с полной нормой удобрения без МЭРС – 20-30%;
- *обеспечению* дохода в Северных регионах на зерновых на 1 тенге затрат в засушливых условиях – 4,7-6,8 тенге, при доходе от использования минеральных удобрений 0,1-0,5 тенге;
- *обеспечению* дохода в Южных регионах на поливе, на фоне минерального питания, на 1 тенге затрат на сое 5,75-10,25 тенге, рисе-шале, сахарной свекле и картофеле – 12,58-32,24 тенге, овощебахчевых культурах 130-200 тенге, при доходе от использования только минеральных удобрений 1,5-3 тенге;
- *сокращению* сроков созревания овощебахчевых культур на 8-10 дней, при сохранении их высоких вкусовых качеств.

Решения проблем по обеспечению кормовой базы животноводства Республики Казахстан

Применение микробиоудобрения МЭРС на посевах кормовых культур полностью покрывает дефицит 38-40% и годовую потребность животноводства в кормах 30-32 млн.т, а также увеличит посевные площади и урожайность многолетних и однолетних трав в 2 раза путем повышения урожая люцерны.

Микробиоудобрение МЭРС в количестве 1,0-4,0 л/га обеспечивает получение дополнительного урожая к контролю 80-120%.

Полномасштабное применение биопрепарата на посевах люцерны, кукурузы, ячменя обеспечит, наряду с повышением урожайности, и воспроизводство почвенного плодородия, а также внесет свою лепту в снижение многомиллиардных затрат по решению проблемы обеспечения кормовой базой животноводства Республики.

Заключение

На основании проведенного комплекса исследований нами установлены факторы, обеспечивающие решение некоторых вызовов XXI века и определяющие продовольственную безопасность Программы «Стратегия «Казахстан-2050». В таблицах 6 и 7 приведены зависимость качественных показателей сохранения почвенного плодородия, урожая и ее качества от технологии обработки почвы, семенного материала, средств питания и защиты растений.

Таблица 6. Зависимость качественных показателей сохранения почвенного плодородия, урожая и его качества от технологии обработки почвы, семенного материала, средств питания и защиты растений (Северный регион)

Наименование фактора	Качественные показатели почвенного плодородия, %						
	сохранение почвенной влаги	почвенное плодородие	повышение КПД удобрений	дополнительные питат. элементы	снижение негатива пестицидов	урожай	качество урожая
Нулевая технология	25-30	45	0	0	0	30	0
Семенной материал	0	10	0	0	0	8	30
Удобрения	нет данных	<0	0	0	0	5	0
Пестициды	нет данных	<0	0	0	0	20	0
МЭРС	20-30	45	100	100	100	37	70

Таблица 7. Зависимость качественных показателей сохранения почвенного плодородия, урожая и его качества от технологии обработки почвы, семенного материала, средств питания и защиты растений (Южный регион, полив)

Наименование фактора	Факторы и их влияние, %						
	сохранение почвенной влаги	почвенное плодородие	повышение КПД удобрений	дополнительные питательные элементы	снижение негатива пестицидов	урожай	качество урожая
Семенной материал	0	10	0	0	0	10	30
Удобрения	нет данных	< 0	0	0	0	20	0
Пестициды	нет данных	< 0	0	0	0	20	0
МЭРС	100	90	100	100	100	50	70

Список использованной литературы

1. Арсенов В.В., Иванцов П.И. Инновационное развитие агропромышленного комплекса / М.: Академия управления при Президенте Республики Беларусь, 2012. 164 с.
2. Усманов С., Идрисов Д.А., Исекешев А.О., Аблазимов Б.Н. «Стратегическая политика химизации агропромышленного комплекса Республики Казахстан при вступлении ее в ВТО». Алматы: 2004. 200 с.
3. Мартынов В.А., Дынкин А.А., Мачавариани Г.И. Мир на рубеже тысячелетий (прогноз развития мировой экономики до 2015г.) / М.: «Издательский Дом НОВЫЙ ВЕК», 2001. 592 с.
4. Усманов С., Идрисов Д.А., Сапаров А. Использование неисчерпаемой энергии почвенных микро- и макроорганизмов – новое направление в обеспечении продуктами питания населения нашей планеты в XXI веке. Книга 2 - Влияние микробио- и макробиоудобрений семейства МЭРС на воспроизводство почвенного плодородия, повышение качества и продуктивности сельскохозяйственных культур». Алматы: 2011. 168 с.
5. Усманов С. Стратегия развития производства и применения удобрений / Алматы: «Олжа», 2008. 71 с.
6. Усманов С. Книга 2-я. Опыт коммерциализации научных разработок и предложения по индустриализации производства и применению отечественных средств питания и защиты растений в Республики Казахстан (2001-2004 гг.) / Алматы: ТОО «Полиграфкомбинат», 2010. 220 с.

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДНОГО ПУРПУРИНА СОДЕРЖАЩЕГО ЦИКЛОГЕКСАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Харламова Т.В., Габдракипов А.В.

Республика Казахстан, г. Алматы,

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

e-mail: kharlamovtv@mail.ru

Среди природных соединений производные 9,10-антрахинона представляют большую группу хинонов, обладающих биологической активностью и имеющих большое структурное разнообразие. Согласно литературным данным, имеются сведения о противомикробном действии природных и синтетических антрахинонов *in vitro* и/или *in vivo*, а также противовирусной, антиоксидантной, противовоспалительной, цитотоксической и другим видами активности. В качестве базового, биологически активного соединения в исследовании был использован 1,2,4-тригидроксиантрахинон (пурпурин), который встречается в природе в растениях семейства *Rubia* [1]. Рациональный путь поиска эффективных биологически активных соединений (БАВ) – это направленное конструирование новых молекул из структурных фрагментов фармакофоров на основе природных биологически активных соединений, которые зарекомендовали себя как удобные реактивные строительные блоки в органическом синтезе. Настоящая работа является продолжением научных исследований по химической модификации 9,10-антрахинона и посвящена анализу структурных и энергетических характеристик производного пурпурина, содержащего циклогексановый фрагмент, обладающего антимикробной активностью [2].

Квантово-химические расчеты, позволяющие предсказать геометрическое строение, энергию, заряды и другие свойства молекул являются важным методом химических исследований. Используемые методы позволяют воспроизвести геометрию и теплоты образования органических соединений, позволяют вычислить потенциалы ионизации и дипольные моменты молекул, а также геометрию переходных состояний и энергии активации. В настоящее время квантово-химические исследования позволяют дать описание устойчивости и реакционной способности соединений, определить энергетические, геометрические характеристики молекулы, спрогнозировать свойства новых молекул или их взаимодействие с различными структурами, на основе используемых компьютерных программ, прогнозирующих особенности химического, электронного и геометрического строения соединений [3,4].

Химические и биологические свойства физиологически активных веществ в значительной степени зависят от их структурных свойств молекул, и практически во всех биохимических процессах, характер взаимодействия образующихся продуктов определяются пространственным строением. В решении этой проблемы современные расчетные методы квантовой химии приобретают первостепенное значение, поскольку позволяют вычислять многие физико-химические характеристики молекул: длины связей, валентные и диэдральные углы и определять конформационный состав, теплоты и энергии образования и растворения, заряды на атомах и реакционную способность.

Целью исследования является анализ молекулярных моделей производных антрахинона с помощью методов квантовой химии. Использование методов представляется возможным благодаря применению компьютерного моделирования молекул производных антрахинона с использованием пакета программ «HyperChem».

Полуэмпирические методы квантовой химии в зависимости от применения нулевого дифференциального перекрытия и аппроксимации остовных, кулоновских и обменных интегралов, входящих в матричные элементы оператора Фока, имеют разные модификации [4]. Расчет параметров молекулы проводился с помощью программ HyperChem [5,6]. HyperChem представляет собой продукт, разработанный для задач квантово-механического

моделирования атомных структур. Он включает в себя программы, реализующие методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики и может производить вычисления электронных и пространственных характеристик структуры химического соединения при помощи следующих интегрированных методов расчета: методы силовых полей; полуэмпирические методы; неэмпирические методы расчета и методы функционала плотности.

Для расчетов применены полуэмпирические методы AM1, PM3, RM1. Метод AM1 представляет группу методов самосогласованного поля. Метод AM1 является наиболее популярным полуэмпирическим методом, который позволяет, в отличие от других полуэмпирических методов, получать более качественные результаты для органических молекул, содержащих в своем составе атомы кислорода и азота. С его помощью проводят расчеты для органических молекул, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы. Метод позволяет рассчитывать электронную структуру, оптимизировать геометрию, рассчитывать полную энергию и теплоту образования. Метод PM3 является модифицированным методом AM1, отличаясь только величинами параметров. Параметры для PM3 получены сравнением различных экспериментов с результатами расчетов. Нековалентные взаимодействия оказывают меньший расталкивающий эффект в методе PM3, чем в AM1, так как PM3 первоначально разрабатывался для расчета органических молекул. Метод RM1 идентичен методу AM1, его работа улучшена за счет обновленных и лучше подобранных параметров. В большинстве случаев RM1 дает лучшие результаты для органических соединений и биомолекул по сравнению с методами AM1 и PM3. Метод RM1 является репараметризованным методом AM1 для 10 элементов: H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, I [5,7]. В большинстве прикладных квантово-химических работ проводится расчет геометрии органических соединений. Такие расчеты проводят как для стабильных молекул, так и для короткоживущих интермедиатов и переходных состояний. Эти данные позволяют получить интересную информацию об их строении и поэтому представляют самостоятельный интерес с точки зрения химиков-органиков. Кроме того, знание геометрии необходимо для вычисления теплот образования, тепловых эффектов и энергий активации реакций [7].

В работе проведен расчет геометрических параметров молекулы. Данные рассчитанных значений длин связей методами AM1, PM3 и RM1 представлены на рисунках 1-3, а расчетные значения углов, данные которых представлены в градусах, - в таблице 1. После оптимизации модельных производных антрахинона были получены пространственные структуры, которые в виде двух проекций представлены на рисунках 4-6.

Для молекулы пурпурина длины связей в крайних кольцах молекулы лежат в пределах 1,3888-1,4179 Å (метод AM1), что хорошо согласуется и данными RSA. Расчеты методом AM1 показали значения для соединения (2.6) для кольца C – 1,396-1,4018 Å, кольца A 1,3817-1,4231 Å. Для кольца C молекулы (2.7) – 1,3940-1,4010 Å, для кольца A -1,3749-1,4232 Å. Для кольца C молекулы (2.8) – 1,3951-1,4019 Å, для кольца A -1,3808-1,4242 Å. Для кольца C молекулы (2.9) – 1,3938-1,4017 Å, для кольца A -1,3798-1,4252 Å. Длины связи между атомом углерода и кислорода карбонильных групп в 9 и 10 положениях различны из-за наличия в антрахиноновой системе гидроксильных групп, участвующих в образовании внутримолекулярной водородной связи. Длина связи в C=O для рассчитанных молекул (2.6-2.9) лежит в интервале 1,2423-1,2449 Å (метод AM1), 1,2297-1,2300 Å (метод PM3), 1,2321-1,2333 Å (метод RM1). Значения, полученные для 1,4-дигидроксиантрахинона составили 1,237 Å (C₉=O) и 1,236 Å (C₁₀=O), что больше значения длины связи C=O в молекуле 1,5-дигидрокси-антрахинона значение которой составил 1,224 Å по данным RSA.

Из рассчитанных геометрических параметров оптимизированных молекул следует, что расстояние между карбонильным кислородом и водородом OH группы в молекуле в 1 и 4 положении составляет соответственно 2,0215 Å и 1,9456 Å (метод AM1), 1,7863 Å и 1,7899 Å (метод PM3), 1,7362 Å и 1,7177 Å (метод RM1).

Из полученных данных следует, что циклический антрахиноновый фрагмент имеет плоское строение, что наглядно продемонстрировано путем построения пространственной

структуры с использованием методов RM3 и RM1. Небольшое искажение наблюдается только в пространственной структуре полученной методом AM1.

Теплоты образования молекул являются фундаментальными термохимическими величинами. Однако их значение для многих органических соединений неизвестны, поэтому квантово-химические расчеты этих величин представляют большой интерес с точки зрения органической химии [7]. Анализ энергетических параметров молекул рассчитанных методами AM1, RM3, RM1 показал, что наиболее энергетически выгодной является структура производного с водородной связью в молекуле. Данные расчетов методами AM1, RM3, RM1 теплоты образования представлены в таблице 2.

Одними из главных характеристик атомов или молекул, которые в значительной степени определяют природу и прочность как химических связей в молекулах, так и межмолекулярных связей, являются потенциал ионизации и дипольный момент. Наибольший интерес представляют высшая занятая и низшая свободная МО (ВЗМО и НСМО), так как многие свойства молекул зависят от вида этих орбиталей. Известно, что первым потенциалом ионизации называют минимальное значение энергии, необходимое для удаления от изолированной нейтральной молекулы в основном состоянии наименее прочно удерживаемый электрон. Если предположить, что при отрыве электрона с внешней молекулярной орбитали не происходит изменения других орбиталей, то рассматриваемый потенциал ионизации можно полагать численно равным энергии самой высшей орбитали, занятой электроном. Этот результат известен как теорема Купманса. В некоторых случаях метод, основанный на использовании теоремы Купманса, применяют в расчетных исследованиях и при этом получают достаточно хорошее приближение к истинным потенциалам ионизации. Метод обладает простотой вычислений и в первом приближении действительно может быть использован для оценки величины потенциала ионизации.

В частности, используя теорему Купманса, по значениям энергии ВЗМО и НСМО можно оценить первый потенциал ионизации ($I_M = -E_{ВЗМО}$), сродство к электрону ($A_M = E_{НСМО}$) и энергетическую щель $E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$ для молекулы, отражающие ее донорно-акцепторные и окислительно-восстановительные свойства. Форма указанных граничных МО позволяет делать выводы о механизмах органических реакций, так как электрофильная атака часто идет в области наибольших значений ВЗМО, а нуклеофильная – по месту наибольших значений НСМО. Кроме того, две молекулы предпочитают реагировать по месту наибольшего перекрытия их ВЗМО и НСМО [8]. Данные расчетов методами AM1, RM3, RM1 значений ВЗМО и НСМО представлены в таблице 2.

Другим важным параметром, характеризующим электрическую асимметрию распределения электронной плотности молекул, является значение дипольного момента. Знание величины дипольного момента необходимо для изучения природы химической связи, оценки прочности донорно-акцепторных и межмолекулярных связей и др. Рассчитанные значения дипольных моментов, характеризующих полярность молекул, представлены в таблице 2.

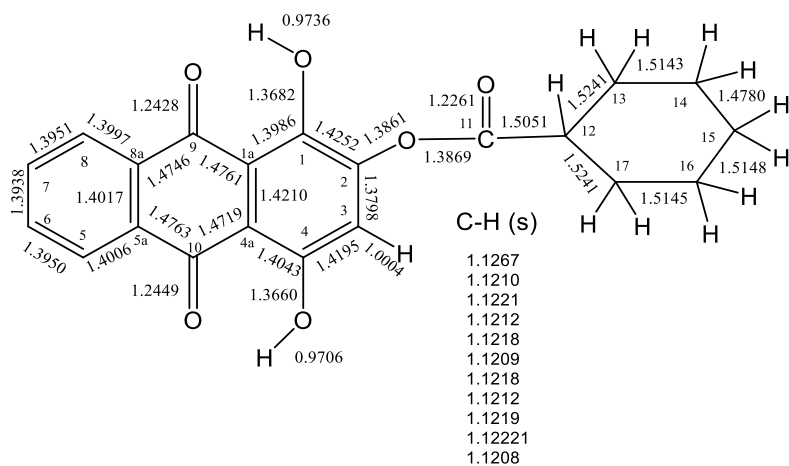


Рисунок 1. Длины связей (Å) рассчитанные методом AM1

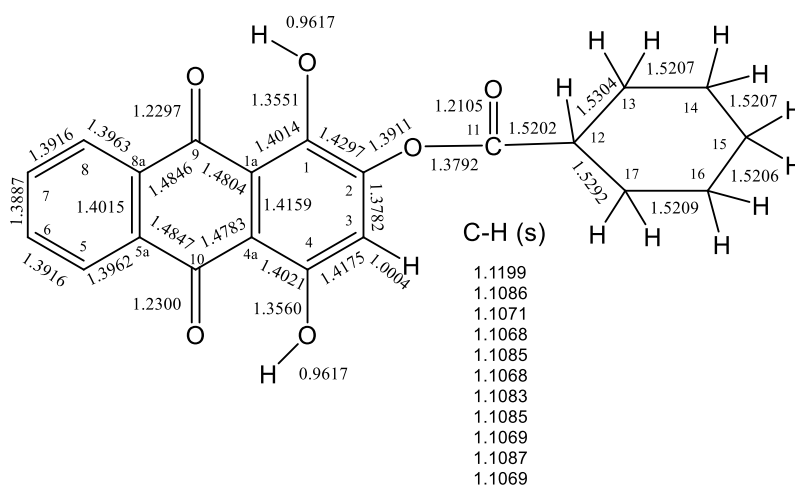


Рисунок 2. Длины связей (Å) рассчитанные методом PM3

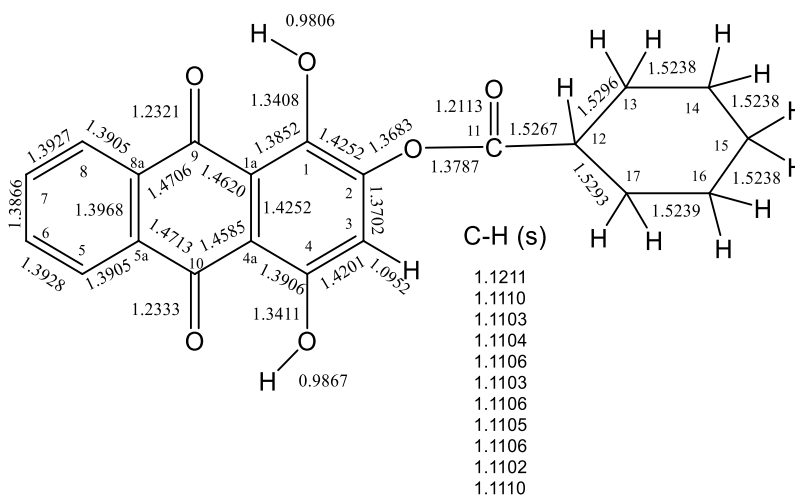


Рисунок 3. Длины связей (Å) рассчитанные методом RM1

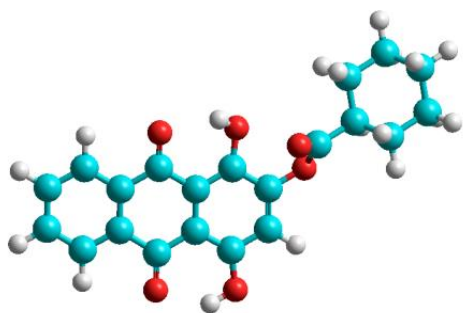
Таблица 1. Валентные углы молекул (2.8, 2.9) рассчитанные методами AM1, PM3 и RM1

Связь	Валентные углы молекулы			Связь	Валентные углы молекулы		
	Метод AM1	Метод PM3	Метод RM1		Метод AM1	Метод PM3	Метод RM1
1-2-3	120,887	120,921	121,813	8a-5a-5	119,688	119,615	119,925
2-3-4	119,014	119,036	117,994	1a-1-O	125,192	124,598	125,292
3-4-4a	121,277	121,164	121,197	2-1-O	114,841	114,764	115,423
1-1a-4a	119,942	119,773	119,913	1-O-H	109,272	108,701	110,016
1a-1-2	119,876	119,663	119,275	4a-4-O	126,339	124,632	124,243
4-4a-1a	119,001	119,440	119,797	3-4-O	112,384	114,204	114,559
1a-9-8a	117,831	118,966	118,878	4-O-H	111,253	108,861	111,602
9-1a-4a	120,915	120,290	120,642	1-2-O	121,034	120,331	119,565
1a-4a-10	120,115	120,561	120,413	3-2-O	117,920	118,459	118,462
4a-10-5a	118,187	118,925	119,058	2-O-C=O ¹¹	119,159	118,857	117,535
10-5a-8a	121,073	120,603	120,529	O ¹¹ -C=O ¹¹	118,613	118,972	119,853
5a-8a-9	120,762	120,653	120,477	C=O ¹¹ -11-12	130,224	129,310	128,417
1a-9-C=O ⁹	121,579	120,290	119,245	O-11-12	111,146	111,714	111,704
8a-9-C=O ⁹	120,589	120,744	121,876	11-12-13	109,154	109,151	107,797
4a-10-C=O ¹⁰	121,985	120,276	119,304	11-12-17	109,255	110,376	108,133
5a-10-C=O ¹⁰	119,826	120,797	121,638	12-13-14	110,632	110,366	109,485
5a-5-6	120,205	120,370	119,914	13-14-15	111,453	111,097	110,366
5-6-7	120,074	120,019	120,149	14-15-16	111,232	110,973	110,351
6-7-8	120,044	120,022	120,137	15-16-(12) 17	111,415	111,081	110,355
7-8-8a	120,160	120,372	119,894	16-17-12	110,618	110,344	109,502
8-8a-5a	119,828	119,601	119,981	16 (17)-12-13	111,124	110,566	110,405

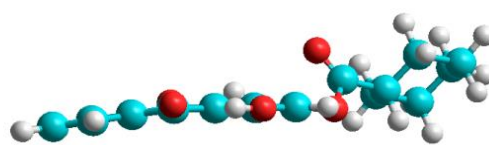
Таблица 2. Энергетические характеристики и дипольный момент соединения

	Метод расчета		
	AM1	PM3	RM1
E total, ккал/моль	-112055,266	-104415,9021	-110324,6993
ΔH, ккал/моль	-194,4839	-203,7752	-219,2766
ВЗМО (PI), eV	-1,5959	-1,7129	-1,4753
НСМО, eV	-9,1366	-8,9963	-8,8436
Дипольный момент (μ, D)	1,144	1,968	1,805

На основе данных расчетов дипольный момент соединения находится в пределах 1,144-1,968D, и, следовательно, будет хорошо растворимо в полярных растворителях. Это подтверждает возможность получения различных лекарственных форм на его основе.

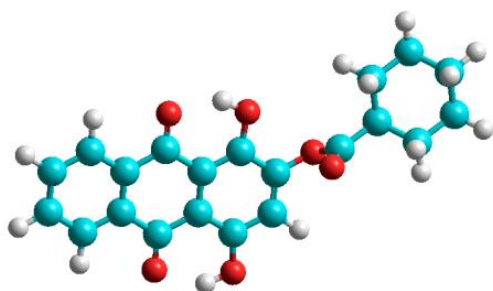


Проекция А

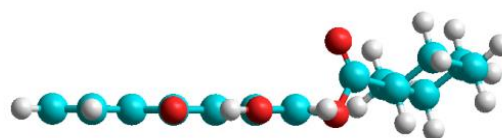


Проекция Б

Рисунок 4. Пространственная структура соединения полученная методом AM1

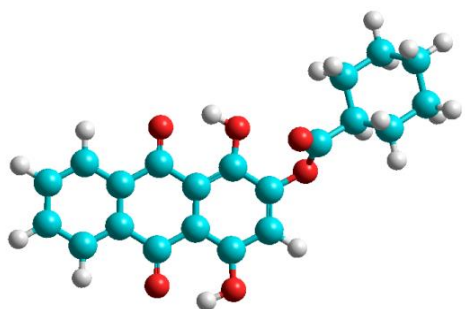


Проекция А

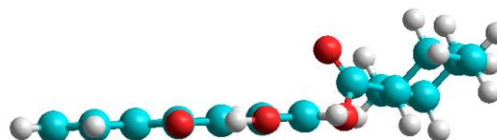


Проекция Б

Рисунок 5. Пространственная структура полученная методом RM3



Проекция А



Проекция Б

Рисунок 6. Пространственная структура полученная методом RM1

Список использованной литературы

1. R. Singh, Geetanjali, Chauhan S.M.S. Chauhan 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus Rubia // Chemistry and biodiversity. 2004. Vol. 1. P. 1241-1264.
2. Kharlamova T.V., Seidakhmetova R.B., Praliyev K.D. Purpurin Esters Containing a Saturated Cyclic Fragment with Antimicrobial Activity // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2020. Vol. 22. P. 43-49.
3. Хельтье Х.-Д., Зиппель В., Роньян Д. Молекулярное моделирование: теория и практика. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. 124 с.
4. Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах: учебное пособие. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. 150 с.
5. Юдин А.Л. Лабораторный практикум Квантово-химическое моделирование соединений в пакете HyperChem: учебно-методическое пособие. Кемерово, 2013. 175 с.
6. Семенов С.А. Пакет прикладных программ HyperChem. Квантовая механика: Учебное пособие. М.: МИТХТ им. Ломоносова, 2006. 30 с.
7. Forti F., Barril X., Luque F.J., Orozco M. Extension of the MST Continuum Solvation Model to the RM1 Semi-empirical Hamiltonian // J. Comput. Chem. 2008. Vol. 29, N 4. P. 87.
8. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. 104 с.
9. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Самара: Издательство «Универс-групп», 2005. 32с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЦ ОБРАЗЦОВ ГИДРОКСИАПАТИТА И КОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИАПАТИТА ХИТОЗАНА *BOMBUX MORI*

Эргашев К.Х., Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш.

Узбекистан, Ташкент ул. А. Кадыри, 76., Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, e-mail: egandiyor@mail.ru

В настоящее время в мире активно ведутся научные исследования по синтезу полимер-апатитовых композитов, изучению их физико-химических свойств и созданию на их основе новых видов перспективных лекарственных препаратов. В свете этого, принципиально важным является исследование фундаментальных основ получения композитов хитозана (ХЗ) с гидроксиапатитом (ГА), особенностей их взаимодействия, установление химического состава и структуры, создание полимер-апатитных препаратов с антимикробными и иммуномодулирующими свойствами, необходимыми в поддержке баланса кальция и фосфора в живых организмах [1-2].

Композиты получены путем добавления в 2% уксуснокислый раствор хитозана *Bombux mori* водных растворов CaCl_2 и KH_2PO_4 при постоянном соотношении $\text{Ca/P}=1,67$ моль.%. При $40\pm 2^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании со скоростью 1400 об/мин в течение 1 часа раствор солей смешивается с раствором хитозана при массовых соотношениях: 70÷30, 50÷50 и 20÷80% [3].

Размерные характеристики порошков ГА и композитов ХЗ/ГА исследованы в растворах и в твердом виде (пленки). Результаты DLS (фотонной корреляционной спектроскопии) - исследований показывают, что размеры частиц ГА отличаются в зависимости от продолжительности синтеза в условиях “*ex situ*”. В растворах ГА, синтезированных за 8-16-24-36 часов, наблюдаются субмикро- и крупнокристаллические монодисперсные частицы. Отметим, что образцы ГА представляют собой весьма тонкий порошок средней крупности (39-110 мкм) (табл.).

Таблица. Размер и распределение частиц ГА в растворах, полученных в условиях “*ex situ*” (а) и “*in situ*” (б) в течение 8-36 ч.

Образцы	8 ч	16 ч	24 ч	36 ч
	d, мкм			
ГА	0,6 (11%) 38 (89%)	48 (100%)	50 (100%)	110 (100%)
ХЗ/ГА- 70÷30	0,56 (10%) 6,6 (8%) 56 (82%)	0,1 (3%) 0,72 (21%) 3 (4%) 54 (73%) 660 (9%)	0,1 (16%) 1 (34%) 40 (60%)	0,4 (17%) 26 (83%)
ХЗ/ГА- 50÷50	0,07 (4%) 0,34 (25%) 28 (71%)	0,07 (3%) 0,42 (30%) 50 (67%)	0,32 (15%) 28 (85%)	0,34 (19%) 30 (73%) 100 (8%)
ХЗ/ГА- 20÷80	0,14 (6%) 18 (94%)	0,02 (2%) 0,34 (17%) 26 (81%)	0,05 (2%) 0,4 (12%) 40 (86%)	0,37 (15%) 16 (85%)

Видно, что с увеличением продолжительности синтеза, частицы ГА укрупняются от 38 до 110 микрон. Возможно, это объясняется агломерацией частиц минерала. При проведении синтеза в условиях “*in situ*” независимо от соотношений ХЗ/ГА, в системе формируются

наноразмерные частицы от 20 нм до 720 нм, также интервал размера микрочастиц сужается в 2-3 раза. Следует отметить, что в присутствии ХЗ формируются полидисперсные частицы.

В условиях “*ex situ*”, т.е. в отсутствии ХЗ, с повышением продолжительности времени синтеза размер частиц увеличивается, возможно, это связано с агломерацией частиц ГА. В то же время, в условиях “*in situ*” присутствие хитозана приводит к формированию частиц в диапазоне вплоть до нм.

Таким образом, получены образцы ГА в условиях “*ex situ*” и “*in situ*”. Выявлено, что увеличение времени синтеза приводит к уменьшению размера частиц, что представляет прикладное значение. Вероятно, это связано со стабилизирующим эффектом макромолекул ХЗ, которые сначала участвуют в образовании комплекса с низкомолекулярными противоионами ($-\text{OH}$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), затем предотвращают агломерацию частиц при формировании кристаллов ГА при $\text{pH} > 7$.

Список использованной литературы

1. Аль-Зубайди А.А.М. Исследование физико-химических свойств металл-замещенного нанокристаллического кальций-дефицитного гидроксиапатита // Дисс.на соиск. канд. физ-мат. наук, Воронеж. 2014. С. 95-96.
2. Jayachandran V. Se-Kwon K. Chitosan Composites for Bone Tissue Engineering - An Overview // Marine Drugs. 2010. 8. P. 2252-2266.
3. Vokhidova N.R., Ergashev K.H., Rashidova S.Sh. Hydroxyapatite chitosan *Bombyx mori*: synthesis and physicochemical properties //Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2020, 30. P. 3357-3368.

**Секция 2.
Достижения, проблемы и перспективы в
области ионного обмена и мембранных
технологий**

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НОВЫМ МАКРОПОРИСТЫМ АНИОНИТОМ

¹Бегенова Б.Е., ²Хакимболатова К.Х., ²Ергожин Е.Е.

Республика Казахстан,

¹*Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева, г. Петропавловск*

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

e-mail: ics_kamila@mail.ru

Разработка сорбционных методов очистки водных растворов различной природы от ионов тяжелых металлов представляет большой интерес для создания ресурсосберегающих технологических процессов [1–7]. Ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} присутствуют в промышленных стоках, образующихся при переработке сульфидных медно-никелевых и силикатных кобальт-никелевых руд [8]. Сточные воды, образующиеся при эксплуатации атомных станций вследствие коррозии конструкционных материалов атомного реактора, также содержат катионы переходных металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и т.д.) [9]. В кадмиевом электролите цинк-кадмиевого производства концентрация никеля и кадмия достигает 1,8 г/л и 116,9 г/л соответственно, а в растворах от выщелачивания медно-кадмиевого кека содержание меди и кадмия составляет 1,0 г/л и 9,6 г/л соответственно [10]. При этом соединения кадмия признаны, наряду со ртутью, наиболее токсичными для водных экосистем [11]. Обладая канцерогенными свойствами, соединения никеля индуцируют опухоли полости носа, гортани и почек, а соединения кадмия – лейкомию и рак предстательной железы [12]. В связи с этим одной из актуальных задач является создание сорбентов, обладающих высокой сорбционной способностью и селективностью по отношению к ионам тяжелых металлов, на основе использования которых возможно создание новых технологических процессов их концентрирования, извлечения и разделения.

Известно [9], что аниониты, обладающие электронодонорными группами, способны сорбировать катионы переходных металлов за счет образования координационных связей. Если при их извлечении катионитами в присутствии солей природной минерализации (в частности катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) обменная емкость ионитов по целевым катионам резко уменьшается, то на сорбцию ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} слабоосновными анионитами АН-221 и АМ-7 в ОН-форме соли природной минерализации не оказывают заметного влияния. Поэтому использование анионитов для удаления ионов тяжелых металлов из стоков предпочтительнее.

Нами на основе глицидилового производного бензиламина (ГБА), аллилглицидилового эфира (АГЭ) и полиэтиленimina (ПЭИ) синтезирован новый комплексобразующий макропористый анионит, содержащий в своей структуре вторичные и третичные аминогруппы, а также атомы кислорода с неподеленными парами электронов. С практической точки зрения безусловный интерес представляет изучение избирательной сорбции анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ катионов тяжелых металлов при их совместном присутствии.

Цель работы – исследование сорбции двухвалентных ионов меди, никеля, кобальта и кадмия из модельных многокомпонентных сульфатных растворов анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ.

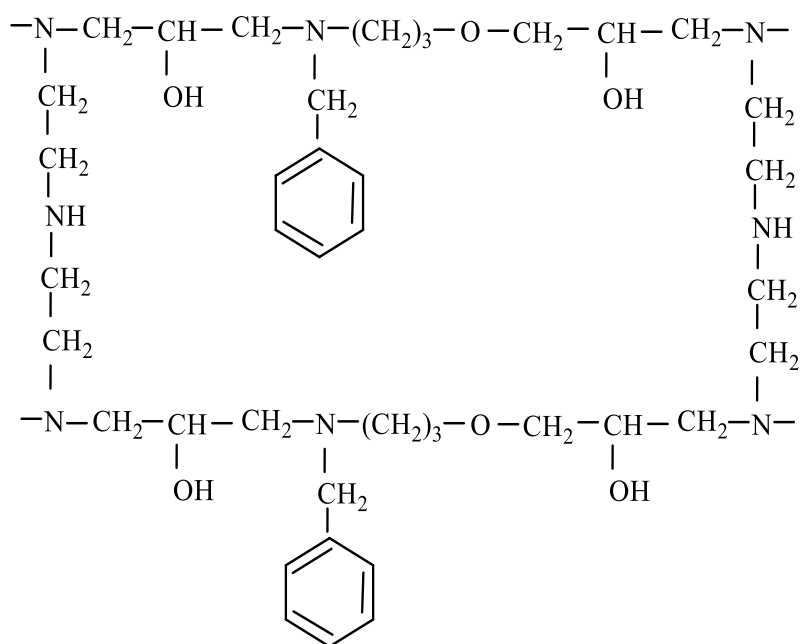
Методика исследований

Глицидилпроизводное бензиламина получали эпоксицированием бензиламина эпихлоргидрином в присутствии едкого натра при температуре 50 °С в течение 6 ч. Содержание эпоксидных групп в нем равняется 31,7 %. Затем проводили его конденсацию с аллиллиглицидиловым эфиром и полиэтиленiminiном в растворе диметилформамида при массовом соотношении ГБА:АГЭ:ПЭИ, равном 1:1:2, температуре 65–70 °С и продолжительности 5 ч, после чего форконденсат отверждали при температуре 100–110 °С в течение 60 ч. После этого полимер измельчали и получали анионит с размерами частиц 0,5–

1,0 мм, который переводили в ОН⁻-форму обработкой 5 %-ным раствором NaOH. Промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали на воздухе. В результате был получен новый анионит пространственного строения. Для установления функциональности и степени диссоциации анионита на приборе рН Meter Mettler Toledo MP220 снята кривая потенциометрического титрования, из которой определена кажущаяся степень диссоциации рK_a ионита, равная 6,32. Структуру поверхности анионита исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем микроскопе JSM-6510 LA фирмы JEOL (Япония) при разрешающей способности микроскопа 30 нм/см. Состав и структуру полученного ионита определяли методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

ИК-спектр синтезированного ионита свидетельствует о том, что деформационные колебания, характерные для эпоксидных групп (850, 910, 1250 см⁻¹), отсутствуют. Частота при 3500 см⁻¹ характеризует появление гидроксильных групп. В спектре имеются полосы деформационных колебаний N-H (1490 см⁻¹) и появляются полосы валентных колебаний C-N (1270 см⁻¹) связей аминогрупп. Поглощение в области 1600 см⁻¹, обусловленное валентными колебаниями бензольного кольца, подтверждает наличие в структуре ионита ароматических фрагментов.

Элементный состав ионита (рассчитано/найдено), %: С – 63,49/61,36; Н – 9,00/9,45; N – 14,81/15,20; О – 12,70/13,99. Синтезированный анионит на основе глицидилпроизводного бензиламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленимина имеет предположительно следующую структуру элементарного звена:



Сорбцию ионов Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Cd²⁺ анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ в ОН-форме изучали в статических условиях при соотношении сорбент:раствор, равном 1:400, комнатной температуре 20±2 °С, варьируя концентрации металлов в растворах CuSO₄ – от 0,139 до 2,092 г/л, CoSO₄ – от 0,098 до 1,964 г/л, NiSO₄ – от 0,095 до 1,957 г/л, CdSO₄ – от 0,116 до 2,154 г/л. Для приготовления модельных растворов использовали соли CuSO₄·5H₂O, CoSO₄·7H₂O, NiSO₄·7H₂O и CdSO₄·8H₂O квалификации «х.ч».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 М NH₄Cl по волнам восстановления Cu²⁺ (E_{1/2}= -0,16 В), Co²⁺ (E_{1/2}= -1,36 В), Ni²⁺ (E_{1/2}= -1,12 В) и Cd²⁺ (E_{1/2}= -0,64 В). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре 25±0,5 °С, используя ртутный капающий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение

Для оценки сорбционных характеристик анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ был изучен процесс извлечения двухвалентных ионов меди, кобальта никеля и кадмия в зависимости от концентрации растворов. При извлечении ионов Cu^{2+} из однокомпонентного раствора CuSO_4 было найдено, что с увеличением содержания меди в растворе сорбционная емкость возрастает, достигая наибольшего значения 434,0 мг/г. Кроме того, было установлено, что в интервале концентраций растворов от 0,203 до 2,063 г/л кобальта, полностью отсутствует поглощение катионов Co^{2+} из однокомпонентного раствора CoSO_4 анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} из модельных одно-, двух- и трехкомпонентного сульфатных растворов сложного состава.

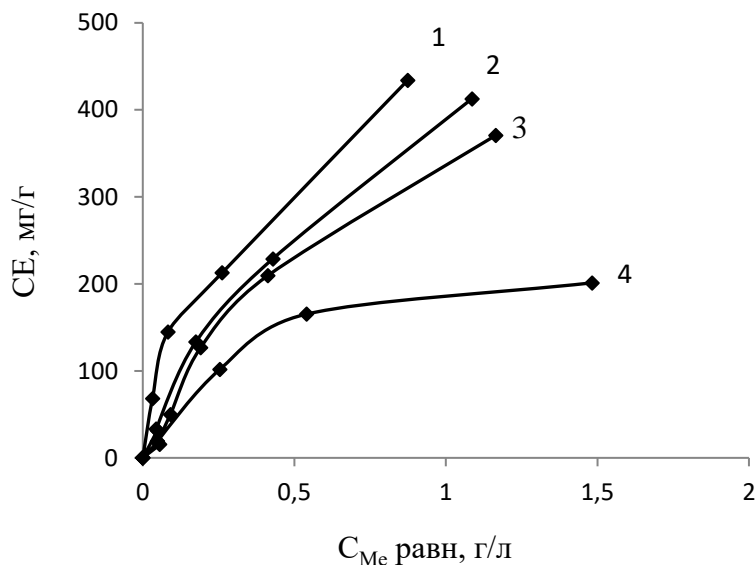


Рисунок 1. Изотермы сорбции ионов меди из растворов CuSO_4 (1), $\text{CuSO}_4\text{-CoSO}_4$ (4), $\text{CuSO}_4\text{-CoSO}_4\text{-CdSO}_4$ (2), $\text{CuSO}_4\text{-CoSO}_4\text{-NiSO}_4$ (3) анионитом на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ (продолжительность 1 сут)

Из рис. 1 видно, что введение в раствор CuSO_4 сульфата кобальта приводит к значительному снижению СЕ анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ по ионам Cu^{2+} с 434,0 до 201,2 мг/г. Ионы Co^{2+} , хотя и не поглощаются анионитом, но затрудняют сорбцию катионов Cu^{2+} . Добавление к медь-, кобальтсодержащему раствору сульфата никеля способствует улучшению поглощения ионов Cu^{2+} . СЕ анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ по отношению к ионам Cu^{2+} в трехкомпонентном медь-, никель-, кобальтсодержащем растворе, хотя несколько меньше, чем при их извлечении из однокомпонентного раствора сульфата меди, но значительно выше, чем при сорбции из раствора, содержащего смесь сульфатов меди и кобальта, и составляет 370,8 мг/г. Добавление к медь-, кобальтсодержащему раствору сульфата кадмия также приводит к улучшению поглощения ионов Cu^{2+} . СЕ анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ по отношению к ионам Cu^{2+} в трехкомпонентном медь-, кадмий-, кобальтсодержащем растворе достигает 412,8 мг/г.

Сорбционные характеристики анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ, найденные при извлечении ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из многокомпонентных сульфатных растворов, представлены в табл. 1–3.

Таблица 1. Сорбционные характеристики анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ при извлечении ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из двухкомпонентных сульфатных медь-, кобальтсодержащих растворов (продолжительность 24 ч)

№ раствора	$\text{C}_{\text{Me}^{2+}}$ в исходном растворе, г/л		Степень извлечения, %		Сорбционная емкость, мг/г	
	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}
1	0,095	2,112	41,47	0,00	15,6	0,0
2	0,095	1,075	49,83	0,00	18,8	0,0
3	0,508	0,538	49,96	0,00	101,6	0,0
4	0,953	0,122	43,32	0,00	165,2	0,0
5	1,986	0,098	25,34	0,00	201,2	0,0

Как видно из табл. 1, при увеличении содержания меди в исходных двухкомпонентных сульфатных растворах в 20 раз сорбционная емкость по ионам Cu^{2+} увеличивается от 15,6 до 201,2 мг/г. Ионы Co^{2+} при этом не поглощаются в широком интервале концентраций. Следовательно, анионит на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ обладает избирательностью по отношению к ионам Cu^{2+} в присутствии катионов Co^{2+} .

Таблица 2. Сорбционные характеристики анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ при извлечении ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} из трехкомпонентных сульфатных медь-, никель-, кобальтсодержащих растворов (продолжительность 24 ч)

№ раствора	$\text{C}_{\text{Me}^{2+}}$ в исходном растворе, г/л			Степень извлечения, %			Сорбционная емкость, мг/г		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
1	0,139	1,957	1,964	44,28	30,50	0,00	19,2	160,4	0,0
2	0,135	0,964	1,075	64,70	39,10	0,00	34,8	150,8	0,0
3	0,508	0,587	0,486	62,47	41,87	0,00	126,8	98,4	0,0
4	0,937	0,095	0,098	55,92	49,79	0,00	209,6	18,8	0,0
5	2,092	0,095	0,098	44,31	22,75	0,00	370,8	8,8	0,0

Данные табл. 2 показывают, что при повышении концентрации ионов меди в исходном трехкомпонентном растворе в 15 раз, СЕ анионита по ионам Cu^{2+} возрастает с 19,3 до 370,8 мг/г. При этом степень их извлечения выше, чем из двухкомпонентных медь-, кобальтсодержащих растворов (табл. 1). Ионы Ni^{2+} поглощаются анионитом хуже, чем катионы меди. В трехкомпонентных медь-, никель-, кобальтсодержащих растворах в исследованном интервале концентраций ионы Co^{2+} не сорбируются. Суммарная обменная емкость анионита по ионам меди и никеля достигает 179,6-379,6 мг/г. Благодаря селективным свойствам анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ его можно использовать для группового извлечения катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} , отделяя их от ионов Co^{2+} .

Таблица 3. Сорбционные характеристики анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ при извлечении ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Cd^{2+} из трехкомпонентных сульфатных медь-, кобальт-, кадмийсодержащих растворов (продолжительность 24 ч)

№ раствора	$\text{C}_{\text{Me}^{2+}}$ в исходном растворе, г/л			Степень извлечения, %			Сорбционная емкость, мг/г		
	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}
1	2,118	0,114	0,116	48,74	0,00	57,62	412,8	0,0	26,8
2	1,001	0,114	0,116	57,15	0,00	78,81	228,8	0,0	36,4
3	0,508	0,516	0,562	65,6	0,00	65,01	133,2	0,0	146,0
4	0,127	1,031	1,124	65,6	0,00	65,04	33,2	0,0	292,4
5	0,127	2,112	2,154	62,47	0,00	56,52	31,6	0,0	487,2

Из данных табл. 3 видно, что при повышении концентрации ионов меди в исходном трехкомпонентном растворе в 16 раз, СЕ анионита по ионам Cu^{2+} возрастает с 31,6 до 412,8 мг/г. При этом степень их извлечения выше, чем из двухкомпонентных медь-, кобальтсодержащих растворов (табл. 1). В трехкомпонентных медь-, кадмий-, кобальтсодержащих растворах в исследованном интервале концентраций ионы Co^{2+} не сорбируются. Суммарная обменная емкость анионита по ионам меди и кадмия достигает 265,2-518,8 мг/г. Селективные свойства анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ позволяют использовать его для группового извлечения катионов Cu^{2+} и Cd^{2+} , отделяя их от ионов Co^{2+} .

Исследованию избирательности сорбции ионов тяжелых металлов посвящено сравнительно небольшое количество работ [13–18]. Для этого авторами используются различные сорбенты. Для селективного извлечения ионов Cu^{2+} из многокомпонентных растворов, содержащих, кроме меди, ионы никеля, кобальта и цинка, может быть использован хелатообразующий сорбент N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирол [13]. Несмотря на то, что волокнистые хелатные азотфосфорсодержащие иониты являются эффективными сорбентами для ионов тяжелых металлов из многокомпонентных водных растворов, они не проявляют избирательности по отношению к двухвалентным ионам меди и кобальта [14]. Полифункциональные аниониты на основе аллилбромиды, эпихлоргидрина и ПЭИ не обладают селективными свойствами по отношению к ионам Cu^{2+} и Co^{2+} при их сорбции из сульфатных растворов [15]. Анионит на основе анилина, эпихлоргидрина и полиэтиленполиамина избирательно извлекает ионы меди в присутствии ионов кобальта [16]. Замена в его структуре полиэтиленполиамина на ПЭИ приводит к отсутствию селективных свойств анионита по отношению к ионам Cu^{2+} и Co^{2+} .

Селективность в значительной степени определяется сорбционными свойствами анионита, а также природой внешнего электролита. Избирательность зависит от заряда ионов, их гидратации, способности к образованию координационных связей с активными группами сорбента [19]. Селективность ко многим ионам в сшитых ионитах обусловлена также геометрическим совпадением (близостью) объема полостей с объемом (радиусом) ионов [20]. На рис. 2 представлен электронный микроснимок, дающий представление о структуре поверхности анионита.

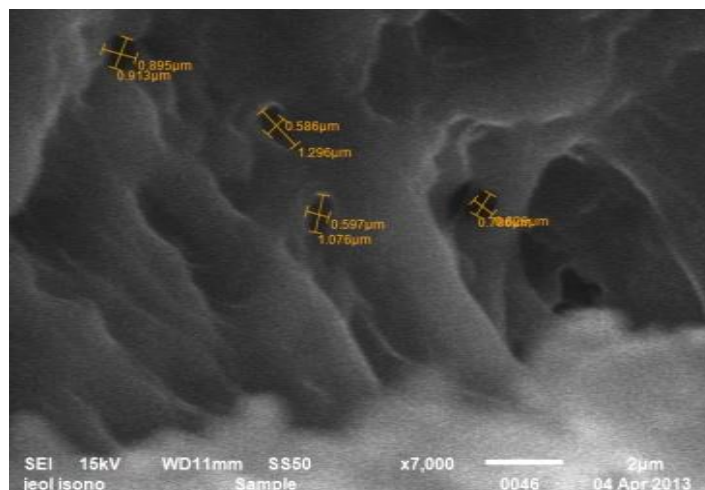


Рисунок 2. Электронный микроснимок поверхности анионита на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ

Данные электронной микроскопии показывают, что анионит на основе ГБА, АГЭ и ПЭИ имеет складчатую поверхность с развитой системой макропор. Их размеры варьируются в широких пределах от 0,246 до 1,953 мкм. Вероятно, наличие макропор и функциональных групп (вторичные и третичные аминогруппы, а также ОН-группы) способствует проявлению селективных свойств. Более высокие его сорбционные свойства по отношению к ионам меди объясняются, по-видимому, образованием наиболее прочных комплексов, что было показано на примере анионита на основе АГЭ и ПЭИ [21].

Список используемой литературы

1. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А., Родионова М.В. Сорбционные свойства ферментативно модифицированного льняного волокна // Журнал прикладной химии. 2007. Т.80. Вып. 2. С.236–241.
2. Manjeet Kumar, D.P.S. Rathore, Ajai K. Singh. Amberlite XAD-2 functionalized with *o*-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper (II), cobalt (II), cadmium (II), nickel (II), zinc (II) and lead (II) // Talanta. 2000 (51). P. 1187–1196.
3. Asresahegnova Z., Jelinek L. Copper and molybdenum sorption onto selective ion exchangers // Ion exchange letters 2. 2009. P.38–41.
4. Triantafyllou S., Christodoulou E., Neou-Syngouna P. removal of nickel and cobalt from aqueous solutions by Na-activated bentonite // Clay and clay Minerals. 1999. Vol.47. №5. P.567–572.
5. Jideowno A., Okuo J.M., Okolo P.O. Sorption of some heavy metal ions by chitosan and chemically modified chitosan // Trends in Applied Sci. Res. 2007. 2(3). P. 211–217.
6. Das A.K., Mondal B.C. Functional chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview // Journal of Indian Chemical Society. 2003. Vol. 81. P. 95-114.
7. Марченкова Т.Г., Кунилова И.В. Исследование сорбционного извлечения цветных металлов из техногенных растворов горно-металлургических предприятий // IV Конгресс обогатителей стран СНГ (19-21 марта 2003 г.). Мат. Конгресса. Т.1. С.44.
8. Флейтлих И.Ю., Пашков Г.Л., Григорьева Н.А., Никифорова Л.К. Экстракция кобальта и никеля из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд // Цветные металлы. 2007. №6. С. 41–43.
9. Челнакова П.Н., Колодяжный В.А. Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. Вып. 1. С.78–82.

10. Милушева М.А., Мокрышев А.И., Айдаров Р.Ж., Лукьянова Г.Н., Чорманова Э.И., Вакуленко В.А. Сорбционная очистка растворов цинк-кадмиевого производства от примесей меди и никеля // Труды ИМиО АН Каз ССР. 1975. Т.51. С. 33–38.
11. Флерова Е.А., Лапирова Т.Б., Заботкина Е.А. Влияние ионов кадмия на морфофизиологические показатели усатого гольца *Barbatula barbatula* (L.) // Вода: химия и экология. 2013. №2. С.77–83.
12. Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Загрязнение системы почва – вода – гидрофит – донные отложения канцерогенными веществами при техногенезе // Вода: химия и экология. 2012. №7. С.13–17.
13. Неудачина Л.К., Пестов А.В., Баранова Н.В., Старцев В.А. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов // Аналитика и контроль. 2011. Т.15. №2. С.238–250.
14. Грачек В.И., Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В. Синтез и сорбционные свойства новых волокнистых азотфосфорсодержащих ионитов // Журнал прикладной химии. 2011. Т.84. Вып.8. С.1270–1275.
15. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х. Сорбция ионов тяжелых цветных металлов из растворов сложного состава новыми полифункциональными анионитами // Цветные металлы. 2008. №3. С.35–37.
16. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А., Хакимболатова К.Х., Никитина А.И. Изучение селективности сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} анионитами на основе эпоксидного производного анилина и полиаминов // Химический журнал Казахстана. 2012. №2. С.93–97.
17. Амангусова Л.А., Захарова В.С., Калугин Ю.А. Изучение закономерностей извлечения меди и цинка из двухкомпонентных растворов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. Химические науки. 2015. №6. С. 277–281.
18. Bhavna A. Shah, Ajay V. Shah, Pathik M. Shah. Selective sorption of heavy metal ions from aqueous solutions using m-cresol based chelating resin and its analytical applications // Iranian Journal of Chemical Engineering. 2010. Vol.29. №2. P.49–58.
19. Бобкова Л.А., Козик В.В., Односторонцева Т.В., Петрова В.В. Избирательность сорбции ионов кобальта (II), никеля (II), меди (II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э из водно-солевых растворов щелочных металлов // Журнал прикладной химии. 2012. Т.85. Вып.8. С.1084–1089.
20. Сенявин М.М. Основные этапы и перспективы развития исследования ионообменных процессов / Сборник Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С.5–24.
21. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Исакова Р.А., Никитина А.И. Исследование комплексообразующей способности анионитов на основе некоторых полиаминов, аллильных и эпоксидных соединений // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. Вып.10. С.1693–1698.

КОМПЛЕКСТҮЗУШІ ПОЛИФУНКЦИОНАЛДЫ ИОНИТТЕР АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Садыков К.А.

Қазақстан, Алматы, «А.Б.Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ
bektenbna@gmail.com, kanat.sadykjav.80@bk.ru

Ғылым мен өнеркәсіптің дамуымен зерттеушілер активті комплексті функционалды топтары бар қол жетімді реактивті мономерлер мен олигомерлер негізінде қасиеттері мен құрылымы жақсартылған жаңа ион алмастырғыш материалдарды құру мәселесіне көп көңіл бөлуде. Осыған байланысты кешентүзуші (хелаттаушы) ион алмастырғыштардың синтезі мен оларды қолдану саласында қарқынды зерттеулер жүргізілуде. Осының нәтижесінде ионалмастырғыштарды қолдану мен синтезі үнемі кеңейіп келеді: тұзды суды тұзсыздандыру, өнеркәсіптік ағынды суларды және тамақ өнімдерін тазарту, аминқышқылдарын, ақуыздарды, нуклеин қышқылдарын өндіру, антибиотиктерді тазарту, гормондар, металдың сорбциясы, бөлінуі мен концентрациясы. Гидрометаллургиядағы иондар, электрохимиялық технология және т.б.

Кешентүзуші сорбенттер немесе «хелаттаушы шайырлар» мен «хелаттаушы ион алмастырғыштар» терминдері бұрыннан белгілі. Жеке иондарға селективтілігі жоғарылаған ион алмастырғыштарды синтездеуге деген ұмтылыс жекелеген иондарға тән атомдар тобы, белгілі бір топтары бар полимерлі сорбенттердің пайда болуына әкелді. Сонымен қатар, аналитикалық химия практикасынан белгілі болған органикалық реактивтер молекулаларының атомдарының полимерлі матрицалық топтарына бір жолмен бекітуге мүмкіндік беретін әр түрлі әдістер қолданылады.

Хелат қосылыстары, хелаттар, сонымен қатар кешенішілік немесе циклді комплексті қосылыстар - хелат комплексті қосылыстар металл иондарының полидентатпен (яғни бірнеше донорлық орталықтары бар) лигандтармен әрекеттесуі нәтижесінде түзіледі. Хелаттардың құрамында орталық ион (бөлшек) – комплекс түзуші агент және оның айналасында үйлестірілген лигандтар болады. Хелаттың ішкі сферасы циклдік бөліктерден тұрады, оның ішінде комплекс түзуші.

Хелаттар химияда әр түрлі элементтерді бөлу, концентрациялау және аналитикалық анықтау үшін қолданылады. Оларға полимердің құрамына кіретін функционалды-аналитикалық топтардың болуына байланысты комплексті немесе бір мезгілде ион алмастыратын және комплекстейтін қасиеттері бар үш өлшемді құрылымдағы кросс-байланысқан полимерлер жатады. Органикалық реагенттердің атомдар немесе молекулалар тобының полимерлік матрицасына қандай да бір жолмен фиксациялануы селективтілігі жоғарылаған сорбенттерді алуға мүмкіндік берді.

Хелаттаушы полимерлі сорбенттер мен сорбенттердің басқа түрлерінің маңызды айырмашылығы матрицада металл иондарымен ерітіндіде хелат комплекстерін түзуге қабілетті химиялық белсенді топтардың болуы болып табылады. Бұл топтар полимер матрицасына химиялық түрлендірулермен енгізілуі мүмкін немесе олар полимерлі сорбент синтезі кезінде түзіледі.

Полимерлі сорбенттердің комплексті қасиеттері көптеген факторларға байланысты: матрицаның және функционалдық топтардың сипатына, топтардың біртектілігі мен кеңістіктік орналасу дәрежесіне, басқа функционалды топтардың болуына байланысты. Осыған байланысты күрделі сорбенттердің өзара әрекеттесу механизмі көп жағдайда күрделі және түсініксіз болып қалады. Шелаттық сорбенттерді шартты түрде активті топтардың химиялық сипатына және олардың геометриялық және координациялық мүмкіндіктеріне сәйкес ерітіндідегі металл иондарымен әрекеттескенде хелат комплекстерін құра алатын топтары бар органикалық полимерлі қосылыстар ретінде анықтауға болады.

Хелаттаушы сорбенттердің ерекшелігі - ерітіндідегі металл иондарымен әрекеттескенде олардың селективтілігі. Бұл негізінен полимер құрамындағы реактивті топтардың сипатына

байланысты. Егер бұл топтар металл иондарымен координациялық әрекеттесуге қабілетті болса, онда сорбция кезінде координациялық байланыстың арқасында полимер фазасында комплекстердің пайда болуы мүмкін [1-2].

Қазіргі кезде хелаттаушы сорбенттерді синтездеу үшін полимерлі матрицалар ретінде әр түрлі қосылыстар қолданылады: поликонденсация мен полимерлеу нәтижесінде алынған сызықтық және кеңістіктік құрылымдағы полимерлер, табиғи органикалық полимерлер, синтетикалық талшықтар және басқа қосылыстар. Соңғы кезде полимерлі матрицалар ретінде целлюлоза, стирол мен дивинилбензол метилметакрилат, акрилонитрил және басқа полимерлердің сополимерлері жиі қолданылады.

Хелаттаушы сорбенттердің селективтілігі негізінен олардың құрамындағы хелаттаушы топтардың сипатымен анықталады. Сонымен қатар, сорбцияның селективтілігі сорбция шарттарына байланысты: ерітіндінің рН, ерітіндідегі қосылыстардың концентрациясы мен күйі, күрделі заттардың болуы және тұздық фон. Олар негізінен әр түрлі әдістермен элементтерді нақты анықтаудан бұрын талдау кезеңдерінде элементтерді іріктеп алу және бөлу үшін қолданылады. Шелат сорбенттері ерітінділерді, мысалы қышқылдарды, сілтілерді және әр түрлі металдардың тұздарын майда тазарту үшін де қолданылады [2-3].

Хелаттаушы сорбенттердің қасиеттері:

- 1) Қышқылдық - негізгі қасиеттері
- 2) Кешендеу қасиеттері
- 3) Селективті қасиеттер
- 4) Кинетикалық қасиеттері
- 5) Химиялық және механикалық төзімділік пен регенерация қасиеттері
- 6) Аналитикалық қасиеттер:
 - а) Селективті конденсация
 - б) Элементтердің бөлінуі
- 7) Сорбциялық қасиеттер және т.б. [4].

Хелаттаушы сорбенттер, металмен әрекеттесіп, хелат циклдарын құруға қабілетті топтармен қатар, әдетте басқа ионогенді топтарды қамтиды. Демек, жалпы сорбциялық сыйымдылық барлық функционалды топтардың мөлшері мен сорбциялық қабілеттілігіне байланысты.

Хелаттаушы сорбенттер үшін металдың сорбентті хелаттаушы топтармен өзара әрекеттесуіне байланысты сорбциялық сыйымдылығы ерекше маңызды сипаттамасы болып табылады, оның таңдаулы қасиеттерін анықтайды. Демек, хелаттаушы сорбенттердің сорбциялық қабілетін сипаттау үшін, сорбент металмен негізінен хелаттаушы топтардың әсерінен әрекеттесетін жағдайда анықталады. Мысалы, оксикинолипиялық және басқа топтар бойынша сорбенттерді сипаттау үшін Cu (II) ионы үшін осы сорбенттердің сорбциялық қабілеттілігінің мәні қолданылады. Гидразидтік топтары бар хелаттаушы сорбенттердің сорбциялық қабілеттілігін сипаттау үшін кальций тұздары бар мырыштың сорбциялық қабілеттілігі анықталады [5].

Әдебиеттердің талдауы көрсеткендей, полимерлі хелатирлеуші сорбенттер (ПКС) бойынша зерттеулер саласындағы жұмыстардың көпшілігі таза қолданбалы есептерді шешуге, немесе гетерогенді құрылымы бар сорбенттері бар екі немесе үш элементті зерттеуге бағытталған. Сорбент, полихелат және сорбция қасиеттеріне әсер ететін заңдылықтар мен факторларды орнатудың жүйелі тәсілін қамтамасыз етпейтін функционалды аналитикалық топтар (ФАЖ).

Полимерлі хелатирлеуші сорбенттерге қатысты сорбенттердің, олардың полимерлі хелаттарының аналитикалық маңызды параметрлерін және химиялық қасиеттері арасындағы сандық байланысты анықтайтын корреляцияға негізделген химикорбция процесін болжаудың бірыңғай логикалық жүйесі әзірленді. Сорбент, элемент иондарының гидролиз қабілеті және хемосорбция процесінің аналитикалық параметрлері. Сорбенттердің қасиеттері жағынан да, элементтердің қасиеттері бойынша да екіжақты корреляцияға негізделген дамыған жүйе сорбенттердің маңызды аналитикалық параметрлерін, микроэлементтердің

хемосорбциялану процесін, тиімді іріктеуді, синтездеуді және қолдануды сандық түрде болжауға мүмкіндік береді. Априорлы қасиеттері бар полимерлі хелаттаушы сорбенттер [6].

Сіңіру және кинетикалық сипаттамалары жақсартылған жаңа ионалмастырғыш материалдар алудың болашағы бар әдістерін жасап шығаруға белсенді іздестірулер жалғасуда. Поливинилді мономерлер, сонымен бірге қанықпаған олигоэфирлер класына жататын және соңғы топтарында метакрилоил-β-оксиэтилен топтарымен ерекшеленетін эпоксиакрилаттарға қызығушылық артуда. Өртүрлі түрлендіру нәтижесінде эпоксиакрилатты полимерлердің негізінде өткізгіштігі жоғары болатын аниониттер, катиониттер, полиамфолиттер синтезделді [50]. Ондай ионалмастырғыштар тұзды суларды электродиализдік тұщыландыру әдістерінде, ағын суларды тазалауда, қоршаған ортаны қорғауда, гидрометаллургияда прогрессивті сіңіру технологиясын жасауда, медицинада, фармакологияда, жеңіл, тамақ және химиялық өнеркәсіптерде өте қажет.

Соңғы жылдары ионалмастырғыштарды алуда 2,3-эпоксипропил қышқылының гомо- және сополмерлері кеңінен қолданылуда. Бастапқы мономер ретінде глицидилметакрилатты пайдалану арқылы агрессивті ортаға төзімді және комплекс түзу қабілеті жоғары сорбенттер алуға мүмкіндік береді.

Кешенді қасиеттерге ие ионалмастырғыштар синтездеу мәселесіне деген қызығушылық арта түсуіне байланысты олардың негізіндегі полимерлерді бір сатыда алуға мүмкіндік тудыратын қосылыстарға зерттеушілер назарын көптеп аударуда. Көп жылдар бойы Ө.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтында Академик Еділ Ерғожиннің жетекшілігімен ионалмастырғыштар мен мембраналар алу зертханасында жаңа тиімді шәйірлерді синтездеу мен зерттеу жұмыстары ауқымды жүргізілді [7-8].

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.А., Калмуратова К.М., Абдралиева Г.Е., Садықов К.А. Синтез, свойства и применение фосфорнокислых катионитов // Химический журнал Казахстана. № 3. 2014. С.31-35.
2. Ерғожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. А: Prints, 2007. 373 с.
3. Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. А: ЭВЕРО, 2004. 271 с.
- Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Г. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
4. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б., Хелатообразующие сорбенты. Москва, 1984. 172с.
5. Оскотская Э.Р. Полимерные хелатообразующие сорбенты на полистирольной матрице в анализе природных и технических объектов / Дисс. док. хим. наук. Москва, 2006. 330 с.
6. Shaulina L.P., Ermakova T.G., Kuznetsova N.P., Prozorova G.F. Concentration of gold ions with complexing sorbents on the basis of 1-vinyl-1,2,4-triazole // Вестник бурятского государственного университета. 2014. № 3. С. 99-102.
7. Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.Ә. Эпоксиметакрилат сополимерлері негізіндегі комплекс түзгіш ионалмастырғыштар. Алматы: 2019. 232 б.
8. Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Arup K. SenGupta, Baidullaeva A.K., Sadykov K.A., Abdraliev G.E., Kalmuratova K.M., Ryspaeva S.B. Sorption of ions strontium with new complex – forming ionites on the basis of epoxyacrylates and complexones // News of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology. 2018. Vol.1, № 427. P.6-11.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ОБЛАСТИ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Гавриленко М.А., Бектенов Н.А., Камбарова Э., Мырзакасымова Н.

Россия, Томск, Томский политехнический университет, e-mail: dce@mail.ru

Необходимость экологического мониторинга природных вод предполагает анализ большого количества проб, что повышает трудоемкость и стоимость анализа. В связи с этим большую актуальность приобрели тестовые методы анализа, в которых используются простые экспресс средства, сопоставимые по аналитическим характеристикам с современными инструментальными методами анализа, позволяющие исключить из анализа часть проб, в которых установлено отсутствие или низкий уровень компонента. С помощью таких средств можно быстро провести анализ во внелабораторных условиях без дорогостоящего, сложного лабораторного оборудования и высококвалифицированных специалистов

Химия тест-методов основана главным образом на цветных реакциях окисления восстановления или комплексообразования. Общий принцип почти всех химических тест-методов визуальное определение содержания элементов в результате изменения окраски тест средств или изменения длины окрашенной зоны [1]. В тест методах особый интерес представляют сорбенты, обладающие комплексообразующими или одновременно ионообменными и комплексообразующими свойствами. Такие сорбенты позволяют сконцентрировать определяемые ионы, отделить их от матрицы и сопутствующих ионов и определить либо в фазе сорбента, либо после десорбции инструментальными методами (спектроскопии диффузного отражения спектроскопии и др.). Ионообменники по сравнению с бумагами, мембранами, силикагелями и другими материалами обладают химической и механической устойчивостью, хорошими кинетическими свойствами, высокой емкостью. Это позволяет значительно снизить предел обнаружения за счет увеличения объема анализируемого раствора, когда не хватает чувствительности цветной реакции.

В настоящее время непрерывно растет количество работ, посвященных исследованию свойств карбоксильных катионитов, что связано с их широкими возможностями для выделения и концентрирования ионов металлов, очистки водных сред и экспресс-анализа [2, 3]. Наиболее исследованной областью применения хемосорбционных ионитов традиционно является определение катионов металлов. Предложен ряд методов определения с помощью этилендиаминдигидроксibenзилфосфониевой кислоты, пенополиуретана, полиметакрилата [4]. Перечисленные тест-средства предназначены для визуальной качественной и полуколичественной оценки содержания катионов металлов в природных водах. Авторами [6] разработана методика сорбционно-цветометрического определения ионов марганца(II) и никеля(II) на поверхности твердой фазы сорбента КБ-2Э-7. Предложенная методика обеспечивает определение Ni^{2+} на уровне 0,001 ПДК, Mn^{2+} 0,01 ПДК, что не уступает, а в ряде случаев превышает чувствительность методик с применением реактивных бумаг и пенополиуретана. Авторами [5] предложен способ получения тест-систем на основе полиаминов и сульфопроизводных органических реагентов. Разработана тест-методика с использованием 4,7-дифенилдифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты в варианте цветовой шкалы для определения содержания железа(III). Предел визуального обнаружения железа(III) ~ 0,005 мкг/мл, диапазон определяемых содержаний от 0,01 определяемых содержаний от 0,01 ÷ 5 мкг/мл.

Сравнение тестового и сорбционно-цветометрического методов определения катионов металлов показало удовлетворительное совпадение результатов двух методов в области средних значений стандартной шкалы. Методика исключает стадию десорбции, повышает чувствительность и экспрессность анализа.

Исследованы цветометрические свойства синтетических ионообменников:

слабокислотных карбоксильных катионитов Токем-250 макропористой структуры и КБ-2Т-4 макросетчатой структуры, сильнокислотного сульфокатионита Токем-140 и слабоосновного анионита Токем-400 гелевой структуры. Проведен подбор хромогенных реагентов и условий для создания тест-индикаторных средств на основе катионитов Токем-250 и КБ-2Т-4. Показана возможность качественной и полуколичественной оценки ионов в водных растворах по интенсивности окраски сорбента.

Аналитическим сигналом, связанным с концентрацией определяемого компонента, в методе цветотрии служат цветотрические характеристики анализируемого образца (координаты цвета в различных системах, светлота, интенсивность цвета, желтизна, цветовой тон и другие). Преимущества цветотрии как аналитического метода заключаются в повышении чувствительности и селективности различных веществ в сорбционно-спектроскопических методах анализа, а также при построении градуировочных тест-шкал для визуального определения компонентов в тест-методах анализа. Учет этих параметров позволил выйти на следующую, аппаратную ступень развития цветотрического анализа с использованием ионитов. Особенно следует отметить прозрачные и полупрозрачные иониты, поскольку прямое спектрофототрическое определение предоставляет более воспроизводимые результаты, чем спектроскопия диффузного отражения.

Современным, третьим этапом, развития колориметрии в области использования ионитов, является ограничение использования аналитической аппаратуры и в частных случаях, полный отказ от лабораторных исследований с сохранением точности и документальности анализа на уровне аппаратных методов.

Новый тренд развития колориметрических методов связан с обработкой цифрового изображения [7], которое активно применяют в области химического и биологического анализа для широкого спектра окрашенных веществ. Типичные примеры включают в себя оптические мобильные платформы для колориметрии и использование программ обработки цифровых изображений [8]. В смартфонах изображение окрашенного ионита фиксируют встроенной камерой и подвергают математической обработке, которая связана с цифровизацией яркости и оттенка, измерением интенсивности пропускания или отражения света или разложением общего цвета на RGB каналы. Предложена комбинация ионита после сорбции целевого компонента как оптического сенсора и смартфона с программой обработки цифрового изображения для быстрого химического скрининга [9].

Число твердых прозрачных полимерных материалов для спектрофототрии мало, поскольку существенной проблемой является совмещение в твердой фазе способности к сорбции целевого вещества и сохранению способности хромогенных реагентов вступать в аналитическую реакцию. При разработке оптических сред, работающих на измерении светопоглощения или светотражения, иониты являются наиболее перспективными материалами за счет своей изученности и возможности модифицирования под конкретные аналитические задачи.

Список использованной литературы

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС. 2002. 304 с.
2. Вдовина Г.П. [и др.]. Структура и свойства карбоксильного катионита КБ-2Э // Пласт. массы. 1987. № 8. С. 24-26.
3. Писарев О.А., Ежова Н.М. Современные подходы к конструированию полимерных сорбентов для препаративной хроматографии биологически активных веществ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8, Вып. 4. С. 535–544.
4. Бобкова Л.А., Козик В.В., Петрова В.В., Односторонцева Т.В. Избирательность сорбции ионов кобальта(II), никеля(II), меди(II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э из водно-солевых растворов щелочных металлов // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, Вып. 7. С. 1084-1085.
5. ООО ПО «Токем» [Электронный ресурс] // Карбоксильный катионит Токем-250 и

сульфокатионит Токем-140. Электрон. дан. – URL: <http://www.tokem.ru/> (дата обращения 19.04.2021).

6. Жаркова. В.В., Бобкова Л.А. Тест-индикаторная система для определения марганца (II) в природных водах // Журн. «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность!». 2015. Вып.2. С. 152-156.

7. Narayanaswamy R, Wolfbeis O S (2004) Optical sensors. Industrial, Environmental and Diagnostic applications Springer, 421 p.

8. Kim S.C., Jalal U.M., Im S.B., Ko S., Shim J.S. A smartphone-based optical platform for colorimetric analysis of microfluidic device // Sens. Actuators B Chem. 2017. 239. P. 52–59.

9. Hossain M.A., Canning J., Cook K., Jamalipour A. Optical fiber smartphone spectrometer // Opt. Lett. 41 (10). 2016. P. 2237-2240.

СОЗДАНИЕ ПРИНЦИПИАЛЬНО НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ГРУППОВОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОДУКТОВЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛУРГИИ

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

Казахстан, Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», jumadilov_kz@mail.ru

В последние годы во всем мире сильно возрос спрос на редкоземельные металлы (РЗМ). В первую очередь это обусловлено их постоянно усиливающейся ролью в ведущих отраслях производства, от которых зависят экономическая и оборонная безопасность любого государства. В частности, как показывает зарубежный опыт, применение высококачественных низколегированных ниобиевых и редкоземельных сталей дает наибольший эффект в транспортном машиностроении, газонефтедобывающих отраслях и связанных с ними трубопроводных системах, при строительстве крупных инженерных сооружений, объектов ядерной энергетики и других важнейших отраслях промышленности. Каждая тонна ниобия, введенного в малоуглеродистые стали для изделий транспортного машиностроения и строительства, позволит сэкономить 200-300 т стали и снизить вес конструкции на 30-40 %. При этом срок службы соответствующей продукции увеличивается в 1,5-2 раза. Основное потребление редкоземельной продукции связано с ее применением в оборонной, аэрокосмической и атомной отраслях.

Республика Казахстан является одним из крупнейших регионов мира, который обладает значительными запасами и возможными перспективами расширения минерально-сырьевой базы редкоземельных металлов. В республике производство РЗМ осуществляется на специализированных предприятиях, также РЗМ выпускаются в качестве сопутствующей продукции на предприятиях цветной металлургии.

Однако на сегодняшний день ситуация с производством РЗМ и их соединений в Казахстане характеризуется как нестабильная, далеко не соответствующая его потенциалу. На многих заводах сократилось, а на некоторых предприятиях даже приостановилось производство этих металлов.

Между тем с учетом современных и перспективных требований развития науки и техники в мире спрос на редкоземельную продукцию повышается ежедневно, причем высокорентабельным является производство чистых РЗМ и их соединений. Развитые страны, которые обладают высокими технологиями рафинирования металлов технической чистоты, получают из них изделия для электронной, радиотехнической, электротехнической и других наукоемких отраслей промышленности, применяемых в космической авиационной, приборостроительной технике.

Значит, для Республики Казахстан одним из приоритетных направлений можно назвать добычу, селекцию, получение чистых РЗМ и их соединений, с дальнейшим развитием полупроводниковой, электронной, приборостроительной и других передовых отраслей науки и техники. Тем более практически все разрабатываемые или разведанные запасы минеральных руд Казахстана имеют в своем составе РЗМ.

В настоящее время отсутствуют принципиально новые идеи, предназначенные для создания новых технологий селективного разделения и извлечения ионов металлов из промышленных растворов. Существующие разработки концентрирования и извлечения ионов металлов предполагают, в основном, использование ионообменных смол. В частности, в Казахстане для сорбции и концентрирования ионов золота (цианидные комплексы), редкоземельных элементов (нитраты, хлориды) из промышленных (продуктовых) растворов используются преимущественно ионообменные смолы французского производства. Однако ионообменники не отличаются высокой степенью извлечения металлов и их регенерация представляет собой достаточно сложный процесс. Кроме того, использование ионообменных смол направлено на селективное извлечение лишь одного металла, в то время как

сопутствующие ценные компоненты остаются в объеме продуктового раствора.

Инновационность проводимых исследований заключается в том, что впервые в мировой практике для селективного/последовательного разделения и сорбции ионов редкоземельных элементов и сопутствующих металлов предполагается создать интергелевые системы, обладающие более высокими сорбционными свойствами (по сравнению с существующими аналогами) и селективностью по отношению к этим ионам и возможностью перестройки конформации к другим ионам металлов.

Возникновение селективности у функциональных полимеров обусловлено сродством гетероатома к ионам металлов и гибкостью полимерной цепи, позволяющей нескольким лигандам одновременно взаимодействовать с комплексообразователем [1]. Гетероатомы в гибких цепях могут образовать спирали или спиралеподобные структуры. К таким конформационным превращениям особенно склонны цепи с объемными боковыми заместителями. В случае соответствия размеров пор спиралей или подобных структур размеру иона наблюдается максимальное связывания иона металла с полимером. Гидратная оболочка ионов металлов полностью или частично заменяется на гетероатомы звеньев гидрогеля. Большинство гидрогелей относятся к полиэлектролитам. На конформационное поведение полиэлектролитов большое влияние оказывает степень ионизации макромолекулярных клубков [2].

Гидрогели формируются в разнообразных реакциях как из мономеров, так и из макромолекул; они могут быть представлены одним типом мономеров и полувзаимопроникающими сетками, в которых один мономер полимеризуется внутри уже сформированной сетки. Варьирование типа гидрогеля позволяет иметь системы с различными свойствами. Механизмы формирования гелей различны; гидрогели образуются в результате физической и химической желатинизации.

Свойства гидрогелей (набухание, механические свойства, разрушаемость) важны для определения области их применения. Гидрогели из-за высокого содержания воды имеют низкие механические свойства. Распространенным способом контролирования механических свойств гидрогелей является изменение плотности сшивания полимера. Механические свойства гидрогелей зависят от условий полимеризации при формировании сети. Так, большое количество растворителя во время полимеризации может привести к большей циклизации в формирующейся сети геля; изменения pH, температуры или интенсивности света в ходе реакции гелеобразования также существенно влияют на свойства гидрогелей. В свою очередь, механические свойства гидрогеля определяют характер его набухания. Способность геля поглощать воду (набухать) влияет на транспортировку и диффузию веществ внутри гидрогеля, что определяет его функциональные характеристики при эксплуатации. Разрушение гидрогелей происходит в результате различных процессов: в присутствии фермента, разрезающего главную цепь гидрогеля; в результате гидролитического распада (в присутствии воды).

Как известно, в растворах солей существует электрохимическое равновесие. Любое вмешательство в раствор ведет к изменению этого баланса. Полимерные гидрогели являются слабыми электролитами. Несмотря на это, макромолекулы вступают во взаимодействие с присутствующими ионами металлов в растворах. Поликислоты склонны к диссоциации карбоксильных групп, сорбции ионов РЗМ путем его присоединения к противоположно заряженному карбоксилат аниону. Полиоснования подвергаются ионизации гетероатомов (атомы азота), приводящих к изменению их конформации.

Сравнительный анализ степеней сорбции ионов La, Ce, Nd, Sm гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП представлен в таблице 1. В таблицах представлены значения степеней извлечения при 48 часах взаимодействия с растворами солей. Полученные результаты указывают на то, что индивидуальные гидрогели ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП при рассмотренных концентрациях не проявляют высокую степень извлечения к РЗМ. Степень извлечения данных ионов РЗМ полимерными гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП не превышает 70%.

Таблица 1. Степень извлечения La, Ce, Nd, Sm гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП

Сорбционный параметр	ПАК	ПМАК	П4ВП	П2М5ВП
$\eta(\text{La}), \%$	67,71	66,28	66,05	63,65
$\eta(\text{Ce}), \%$	63,33	60,33	56,67	50,09
$\eta(\text{Nd}), \%$	61,60	57,91	54,67	48,63
$\eta(\text{Sm}), \%$	66,29	64,79	62,90	57,60

В таблице 2 приведены значения степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП при 48 часах взаимодействия. Степень связывания полимерной цепи гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП не превышает 60%. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что менее 60% звеньев редкосшитых полимерных гидрогелей участвуют в сорбции ионов лантана, церия, неодима, самария. Данное явление указывает на недостаточно высокую степень ионизации данных макромолекул в процессе взаимодействия с низкомолекулярными солями вышеуказанных РЗМ.

Таблица 2. Степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП

Сорбционный параметр	ПАК	ПМАК	П4ВП	П2М5ВП
$\theta(\text{La}), \%$	56,50	55,17	55,00	53,12
$\theta(\text{Ce}), \%$	52,53	50,05	47,00	41,47
$\theta(\text{Nd}), \%$	50,15	47,30	45,66	38,82
$\theta(\text{Sm}), \%$	53,50	52,90	52,10	48,40

Значения эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП при сорбции ионов данных ионов РЗМ отражены в таблице 3. На основании значений данного параметра можно будет судить о том сколько моль низкомолекулярного иона металла сорбирует полимерный гидрогель кислотной или основной природы.

Таблица 3. Эффективная динамическая обменная емкость (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП

Сорбционный параметр	ПАК	ПМАК	П4ВП	П2М5ВП
$Q(\text{La}), \text{ммоль/г}$	5,08	4,97	4,95	4,77
$Q(\text{Ce}), \text{ммоль/г}$	4,22	4,02	3,78	3,33
$Q(\text{Nd}), \text{ммоль/г}$	4,13	3,86	3,67	3,07
$Q(\text{Sm}), \text{ммоль/г}$	4,56	4,41	4,30	4,17

Как видно из полученных данных, значения эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП не превышают 5,1 ммоль/г.

Недостаточно высокие значения степени сорбции, степени связывания полимерной

цепи, эффективной динамической обменной емкости связаны с невысокой степенью ионизации индивидуальных макромолекул. Как известно, все рассмотренные ионы РЗМ отличаются друг от друга атомным радиусом, плотностью заряда и поляризуемостью, что может оказывать существенное влияние на различные значения степени извлечения, степени связывания полимерной цепи, эффективной динамической обменной емкости.

Известно, что согласно расположению в периодической системе элементов Д.И. Менделеева (далее – Таблица) элементы могут проявлять схожие свойства. Одним из ключевых факторов схожести свойств является ионный радиус. При постоянном заряде иона с ростом порядкового номера в Таблице (а, следовательно, и заряда ядра) происходит уменьшение ионного радиуса. Для группового извлечения выбраны следующие элементы: лантан, церий, неодим, самарий. Ионный радиус для выбранных лантаноидов имеет следующие значения (при заряде +3, координационное число 6): для лантана – 1,032; для церия – 1,010; для неодима – 0,983; для самария – 0,958. Из Таблицы видно, что близкие по значению ионные радиусы имеют следующие элементы: к лантану и церию – празеодим (0,990); к неодиму – празеодим и прометий (0,990 и 0,970 соответственно); к самарию – прометий и европий (0,990 и 0,947 соответственно). Как видно из проанализированных данных с выбранными редкоземельными металлами схожими свойствами обладают празеодим, прометий и европий, соответственно при сорбции лантана, церия, неодима и самария будут также извлекаться празеодим, прометий и европий.

Ионообменные смолы (ИОС) применяют в гидрометаллургии для: селективного извлечения металла из бедного раствора и получения более концентрированного раствора извлекаемого металла; разделения близких по свойствам элементов; получения высокочистой и умягченной воды; очистки от примесей различных производственных растворов и обезвреживания сточных вод; окисления ионов в растворах с одновременной сорбцией, для восстановления металлов с их сорбцией из разбавленных растворов и в других случаях. ИОС являются твердыми полимерами, нерастворимыми, ограниченно набухающими в растворах электролитов и органических растворителей. Они способны к ионному обмену в водных и водноорганических растворах [3].

Способность к ионному обмену определяется строением ионита. Каждый ионит состоит из каркаса, связанного валентными силами или силами решетки. Каркас обладает положительным или отрицательным зарядом, который компенсируется зарядом ионов противоположного знака, называемых противоионами. Противоионы подвижны внутри каркаса и могут быть заменены другими ионами с зарядом того же знака.

Следует отметить, что ионообменные смолы способны к набуханию в воде, что обусловлено присутствием гидрофильных фиксированных групп, способных к гидратации. В целом степень набухания ионитов определяется количеством сшивки дивинилбензола (ДВБ), концентрацией гидрофильных ионогенных групп в объеме зерна ионита и тем, какие противоионы находятся в ионите. Обычно однозарядные ионы, особенно ионы водорода и гидроксиды, приводят к наибольшему набуханию; многозарядные противоионы приводят к некоторому сжатию и уменьшению объема зерен [4].

Аниониты и катиониты являются двумя наиболее распространенными видами смол, используемых в процессах ионного обмена. В то время как анионные смолы притягивают отрицательно заряженные ионы, катиониты притягивают положительно заряженные ионы [5-6].

Процесс регенерации ионообменных смол представляет собой обработку смолы раствором (основным для анионитов и кислым для катионитов). Во время регенерации регенерирующий агент проходит через смолу, захватывая отрицательные или положительные ионы для анионитов и катионитов соответственно, и вымывая их, при этом обновляя ионообменную емкость смолы.

Ионообменные процессы используются для разделения и очистки металлов, в том числе отделения урана от плутония и других актиноидов, а также лантана, тория; неодима, иттербия, самария и лютеция друг от друга и от других лантаноидов [7-9]. Существуют два

ряда редкоземельных металлов: лантаноиды и актиноиды. Металлы, входящие в каждый ряд, имеют схожие физические и химические свойства. Ионный обмен в течение многих лет был практически единственным способом разделения ионов редкоземельных металлов в больших количествах.

Очень важным случаем является процесс PUREX, который используется для извлечения и разделения плутония и урана из отработанных топливных продуктов ядерного реактора, и после этого иметь возможность ликвидировать отходы.

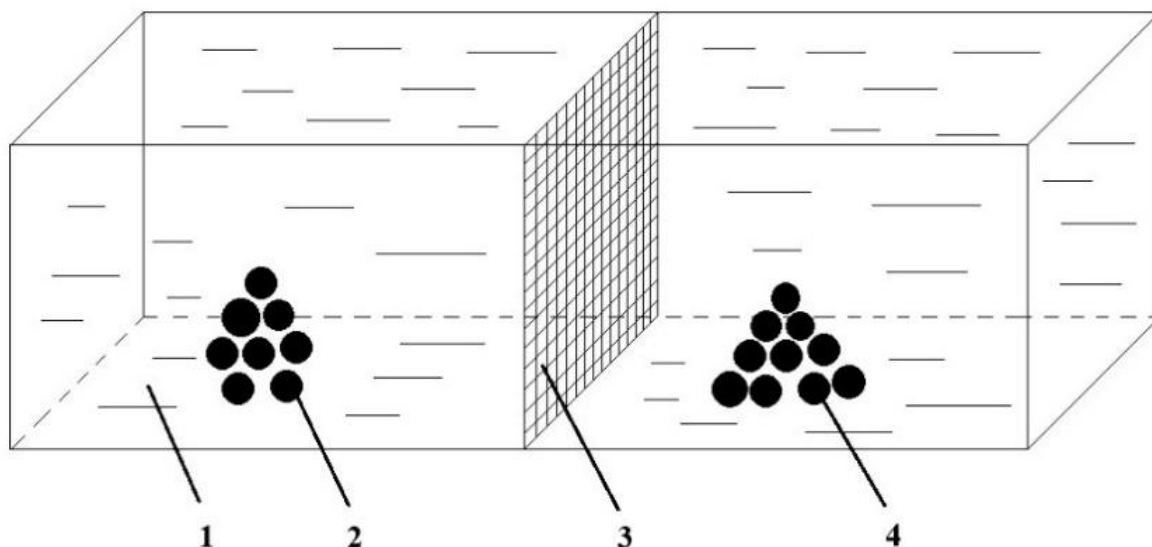
Ионообменные смолы также являются важным компонентом при добыче урана методом подземного выщелачивания. Подземное выщелачивание включает извлечение ураносных вод через буровые скважины. Выщелачивающий раствор, содержащий уран, затем пропускается через смолы. Гранулы смолы извлекают уран из раствора путем ионного обмена.

Основные отличия гидрогелей от ионообменных смол:

- 1) Физико-механические свойства;
- 2) Набухаемость;
- 3) Конформационные превращения в структуре полимера.

В качестве промышленных ионитов для изучения сорбционной способности были выбраны следующие ионообменники: Ambersep-920U, КУ-2-8, АВ-17-8. Установлено, что степень сорбции ионов лантана, церия, неодима и самария данными ионитами не превышает 65%. Были созданы интергелевые системы: гПАК:Ambersep-920U, КУ-2-8:гП4ВП, АВ-17-8:гП4ВП. После взаимной активации интергелевых пар в течение 48 часов были изучены их сорбционные свойства. Установлено, что происходит возрастание сорбционных свойств (на 10-15% по сравнению с исходными ионитами) в интергелевых парах 67%гПАК-33%Ambersep-920U, 83%КУ-2-8:17%гП4ВП, 50%АВ-17-8:50%гП4ВП. Процесс ионизации осложняется плотной сшивкой в структуре ионообменных смол.

Главной особенностью интергелевых систем является отсутствие прямого контакта между полимерными гидрогелями в растворе – происходит дистанционное взаимодействие гидрогелей. Схематично интергелевая система представлена на рисунке 1. Дистанционное взаимодействие достигается путем применения специальной мембраны, не допускающей прохождение дисперсий гидрогелей.



1 – поликислота, 2 – полиоснование, 3 – мембрана, 4 – раствор

Рисунок 1. Схема интергелевой системы

Во время дистанционного взаимодействия гидрогелей происходят следующие химические реакции:

1) Диссоциация –COOH – групп межузловых звеньев. При этом следует учесть, что вначале происходит ионизация с образованием ионных пар, затем ионные пары частично диссоциируются на отдельные ионы.

2) Атом азота в пиридиновом кольце ионизируется и частично диссоциируется.

3) Далее атом азота также взаимодействует с протоном, отщепленным от карбоксильной группы.

4) H^+ и OH^- ионы, возникшие в результате взаимодействия функциональных групп с молекулами воды, образуют молекулы воды (справедливо для эквимольных концентраций протонов и гидроксил ионов).

Эти взаимодействия приводят к тому, что на межузловых звеньях обоих гидрогелей (кислотного и основного) образуются некомпенсированные одноименнозаряженные функциональные группы, которые, в свою очередь, отталкиваются друг от друга согласно законам электростатики и приводят к разворачиванию макромолекулярного клубка. Конечным результатом данных электростатических взаимодействий является существенное увеличение набухания полимерных макромолекул.

Для изучения сорбционной способности интергелевых системы были выбраны следующие РЗМ: La, Ce, Nd, Sm. Поскольку La и Ce находятся рядом в Периодической таблице элементов Д.И. Менделеева, изучение сорбционных свойств позволит предсказывать мольные соотношения в данных интергелевых системах с максимальной сорбцией для других РЗМ.

В присутствии интергелевых систем в растворе происходят следующие химические реакции:

1. Диссоциация нитратов РЗМ наряду с диссоциацией карбоксильных групп;

2. Взаимная активация гидрогелей за счет присоединения протона, образованного при диссоциации поликислоты, полиоснованием;

3. Сорбция ионов La, Ce, Nd, Sm.

В растворе нитратов РЗМ в присутствии интергелевых систем вначале происходит ионизация полимерных гидрогелей как при их взаимной активации, дальнейшая ионизация, в частности полиоснования, протекает за счет образования координационных связей с ионами РЗМ. В результате сорбции ионов РЗМ по координационному механизму полимеры не обладают одноименными зарядами на концах межузловых звеньев полимерных гидрогелей, в результате чего происходит сворачивание макромолекул, приводящее к снижению набухания.

В таблицах 4-6 представлены значения сорбционных свойств интергелевой системы гПАК-гП4ВП при 48 часах дистанционного взаимодействия.

Таблица 4. Степень извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm интергелевой системы гПАК-гП4ВП

Сорбционный параметр	гПАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$\eta(La)$, %	67,71	84,48	86,28	91,96	94,04	92,52	66,05
$\eta(Ce)$, %	63,33	79,67	81,67	86,00	88,67	92,33	56,67
$\eta(Nd)$, %	61,60	93,59	86,74	91,74	72,32	71,44	54,67
$\eta(Sm)$, %	66,29	84,29	93,78	90,34	91,23	81,97	62,90

Таблица 5. Суммарная степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) интергелевой системы гПАК-гП4ВП

Сорбционный параметр	гПАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$\theta(\text{La}), \%$	56,50	70,50	71,83	76,67	78,33	77,17	55,00
$\theta(\text{Ce}), \%$	52,53	66,08	67,74	71,34	73,55	76,59	47,00
$\theta(\text{Nd}), \%$	50,15	73,24	68,35	70,91	64,37	62,85	45,66
$\theta(\text{Sm}), \%$	53,50	70,06	77,89	72,89	75,21	67,23	52,10

Таблица 6. Эффективная динамическая обменная емкость (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) интергелевой системы гПАК-гП4ВП

Сорбционный параметр	гПАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$Q(\text{La}), \text{ммоль/г}$	5,08	6,34	6,47	6,92	7,06	6,94	4,95
$Q(\text{Ce}), \text{ммоль/г}$	4,22	5,31	5,44	5,73	5,91	6,16	3,78
$Q(\text{Nd}), \text{ммоль/г}$	4,13	6,03	5,65	5,83	5,32	5,26	3,67
$Q(\text{Sm}), \text{ммоль/г}$	4,56	5,86	6,66	6,17	6,41	5,67	4,30

В таблицах 7-9 представлены значения сорбционных свойств интергелевой системы гПАК-гП4ВП при 48 часах дистанционного взаимодействия.

Таблица 7. Степень извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm интергелевой системы гПАК-гП4ВП

Сорбционный параметр	гПАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$\eta(\text{La}), \%$	66,28	77,92	82,63	86,10	87,85	90,35	66,05
$\eta(\text{Ce}), \%$	60,33	76,00	79,00	89,33	81,00	83,00	56,67
$\eta(\text{Nd}), \%$	57,91	90,63	92,41	84,33	70,72	69,45	54,67
$\eta(\text{Sm}), \%$	64,79	86,39	76,99	90,11	84,95	80,74	62,90

Таблица 8. Суммарная степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) интергелевой системы гПАК-гП4ВП

Сорбционный параметр	гПАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$\theta(\text{La}), \%$	55,17	65,00	68,83	71,83	73,17	75,33	55,00
$\theta(\text{Ce}), \%$	50,05	63,04	65,53	74,10	67,19	68,85	47,00
$\theta(\text{Nd}), \%$	47,30	66,33	71,56	64,81	62,35	59,99	45,66
$\theta(\text{Sm}), \%$	52,90	70,75	63,88	74,89	68,66	66,02	52,10

Таблица 9. Эффективная динамическая обменная емкость (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) интергелевой системы гПАК-гП4ВП

Сорбционный параметр	гПАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$Q(\text{La}), \text{ммоль/г}$	4,97	5,85	6,20	6,45	6,59	6,77	4,95
$Q(\text{Ce}), \text{ммоль/г}$	4,02	5,07	5,27	5,96	5,40	5,53	3,78
$Q(\text{Nd}), \text{ммоль/г}$	3,86	5,39	5,84	5,25	5,11	5,01	3,67
$Q(\text{Sm}), \text{ммоль/г}$	4,41	6,01	5,09	6,13	5,78	5,56	4,30

В таблицах 10-12 представлены значения сорбционных свойств интергелевой системы гПАК-гП2М5ВП при 48 часах дистанционного взаимодействия.

Таблица 10. Степень извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm интергелевой системы гПАК-гП2М5ВП

Сорбционный параметр	гПАК:гП2М5ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$\eta(\text{La}), \%$	67,71	86,70	91,09	89,79	84,39	80,83	63,65
$\eta(\text{Ce}), \%$	63,33	77,33	79,67	83,67	90,67	82,33	50,09
$\eta(\text{Nd}), \%$	61,60	82,34	65,49	91,91	68,72	88,31	48,63
$\eta(\text{Sm}), \%$	66,29	83,66	85,59	87,93	78,79	90,78	57,60

Таблица 11. Суммарная степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) интергелевой системы гПАК-гП2М5ВП

Сорбционный параметр	гПАК:гП2М5ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$\theta(\text{La}), \%$	56,50	72,17	75,83	74,83	70,33	67,33	53,12
$\theta(\text{Ce}), \%$	52,53	64,15	66,08	69,40	75,21	68,29	41,47
$\theta(\text{Nd}), \%$	50,15	67,99	60,33	72,36	62,88	65,68	38,82
$\theta(\text{Sm}), \%$	53,50	67,27	69,89	71,29	65,09	75,66	48,40

Таблица 12. Эффективная динамическая обменная емкость (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) интергелевой системы гПАК-гП2М5ВП

Сорбционный параметр	гПАК:гП2М5ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$Q(\text{La}), \text{ммоль/г}$	5,08	6,51	6,83	6,73	6,33	6,07	4,77
$Q(\text{Ce}), \text{ммоль/г}$	4,22	5,16	5,31	5,58	6,04	5,49	3,33
$Q(\text{Nd}), \text{ммоль/г}$	4,13	5,16	4,77	5,79	4,88	5,31	3,07
$Q(\text{Sm}), \text{ммоль/г}$	4,56	5,81	5,99	6,17	5,33	6,42	4,17

В таблицах 13-15 представлены значения сорбционных свойств интергелевой системы гПАК-гП2М5ВП при 48 часах дистанционного взаимодействия.

Таблица 13. Степень извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm интергелевой системы гПАК-гП2М5ВП

Сорбционный параметр	гПАК:гП2М5ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$\eta(\text{La}), \%$	66,28	75,57	86,93	89,65	84,94	80,83	63,65
$\eta(\text{Ce}), \%$	60,33	73,67	87,67	81,33	78,33	75,33	50,09
$\eta(\text{Nd}), \%$	57,91	61,81	66,10	86,06	90,72	80,97	48,63
$\eta(\text{Sm}), \%$	64,79	88,55	74,03	83,49	79,46	77,38	57,60

Таблица 14. Суммарная степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) интергелевой системы гПМАК-гП2М5ВП

Сорбционный параметр	гПМАК:гП2М5ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
$\theta(\text{La}), \%$	55,17	63,00	72,50	74,67	70,83	67,33	53,12
$\theta(\text{Ce}), \%$	50,05	61,11	72,72	67,47	64,98	62,49	41,47
$\theta(\text{Nd}), \%$	47,30	56,47	58,71	64,63	69,89	60,59	38,82
$\theta(\text{Sm}), \%$	52,90	73,24	61,54	68,59	66,07	63,71	48,40

Таблица 15. Эффективная динамическая обменная емкость (по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) интергелевой системы гПМАК-гП2М5ВП

Сорбционный параметр	гПМАК:гП2М5ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
Q(La), ммоль/г	4,97	5,67	6,52	6,72	6,37	6,06	4,77
Q(Ce), ммоль/г	4,02	4,91	5,84	5,42	5,22	5,02	3,33
Q(Nd), ммоль/г	3,86	4,63	4,71	5,17	5,66	5,08	3,07
Q(Sm), ммоль/г	4,41	5,93	5,02	5,71	5,36	5,13	4,17

Как видно из полученных результатов (таблицы 4-15), высокоионизованное состояние гидрогелей в интергелевых парах ведет к существенному увеличению (до 30%) сорбционных свойств исходных полимеров по сравнению с индивидуальными гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП.

Установлено что максимальная сорбция ионов лантана в интергелевых системах гПАК-гП4ВП, гПМАК-гП4ВП, гПАК-гП2М5ВП, гПМАК-гП2М5ВП происходит при соотношениях гидрогелей 33%гПАК-67%гП4ВП, 17%гПМАК-83%гП4ВП, 67%гПАК-33%гП2М5ВП, 50%гПМАК-50%гП2М5ВП. Степень извлечения ионов лантана равна 94,04%; 90,35%; 91,09%; 89,65% соответственно. Степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана) составляет 78,33%; 75,33%; 75,83%; 74,67%. Эффективная динамическая обменная емкость (по отношению к ионам лантана) составляет 7,06 ммоль/г; 6,77 ммоль/г; 6,83 ммоль/г; 6,72 ммоль/г.

Максимальными областями сорбции церия являются соотношения 17%гПАК-83%гП4ВП, 50%гПМАК-50%гП4ВП, 33%гПАК-67%гП2М5ВП; 67%гПМАК-33%гП2М5ВП. Степень извлечения ионов церия составляет 92,33%; 89,33%; 90,67%; 87,67% соответственно. Степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам церия) имеет следующие значения 76,59%; 74,10%; 75,21%; 72,72% соответственно. Эффективная динамическая обменная емкость (по отношению к ионам церия) составляет 6,16 ммоль/г; 5,96 ммоль/г; 6,04 ммоль/г; 5,84 ммоль/г соответственно.

Наибольшее количество ионов неодима сорбируется интергелевыми системами при соотношениях 83%гПАК-17%гП4ВП, 67%гПМАК-33%гП4ВП, 50%гПАК-50%гП2М5ВП, 33%гПМАК-67%гП2М5ВП. Степень извлечения ионов неодима составляет 93,59%; 92,41%; 91,91%; 90,72%. Степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам неодима) составляет 73,24%; 71,56%; 72,36%; 69,89% соответственно. Эффективная динамическая обменная емкость (по отношению к ионам неодима) имеет следующие значения 6,03 ммоль/г; 5,84 ммоль/г; 5,79 ммоль/г; 5,66 ммоль/г.

Максимальное извлечения самария происходит при следующих соотношениях 67%гПАК-33%гП4ВП, 50%гПМАК-50%гП4ВП, 17%гПАК-83%гП2М5ВП, 83%гПМАК-17%гП2М5ВП. Степень извлечения ионов самария равна 93,78%; 90,11%; 90,78%; 88,55% соответственно. Степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам самария) имеет следующие значения 77,89%; 74,89%; 75,66%; 73,24% соответственно. Эффективная

динамическая обменная емкость составляет 6,66 ммоль/г; 6,13 ммоль/г; 6,42 ммоль/г; 5,93 ммоль/г. Существенный рост сорбционных свойств связан с образованием оптимальной конформации в процессе дистанционного взаимодействия макромолекул.

Для десорбции РЗМ, извлеченных в виде гидрофобных комплексов, можно использовать либо сильные минеральные кислоты, либо полярные органические растворители. Для десорбции были взяты гидрогели из следующих соотношений 33%гПАК:67%гП4ВП, 17%гПМАК:83%гП4ВП, 67%гПАК:33%гП2М5ВП, 50%гПМАК:50%гП2М5ВП. Показана возможность десорбции ионов РЗМ из матрицы полимерных гидрогелей на примере десорбции ионов лантана.

Суммарная степень десорбции ионов La^{3+} этиловым спиртом из гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП и П2М5ВП по прошествии 48 часов приведена в таблице 16.

Таблица 16. Суммарная степень десорбции ионов La^{3+} 96% этиловым спиртом

Интергелевая система	33%гПАК: 67%гП4ВП	17%гПМАК: 83%гП4ВП	67%гПАК: 33%гП2М5ВП	50%гПМАК: 50%гП2М5ВП
R, %	85,46	82,26	80,17	77,27

Как видно из полученных результатов, невысокая (~77-85%) степень десорбции напрямую зависит от природы десорбента (как известно, этиловый спирт является полярным растворителем). Вследствие этого происходит неполная десорбция ионов La^{3+} из матрицы гидрогелей.

В таблице 17 приведена суммарная степень десорбции ионов La^{3+} азотной кислотой из гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП и П2М5ВП по прошествии 48 часов.

Таблица 17. Суммарная степень десорбции ионов La^{3+} 2М азотной кислотой

Интергелевая система	33%гПАК: 67%гП4ВП	17%гПМАК: 83%гП4ВП	67%гПАК: 33%гП2М5ВП	50%гПМАК: 50%гП2М5ВП
R, %	96,27	94,43	92,55	93,09

Полученные результаты указывают на то, что азотная кислота, являясь сильной минеральной кислотой, достаточно интенсивно взаимодействует с полимерными гидрогелями, о чем свидетельствует более высокая (~92-96%) степень десорбции по сравнению с этиловым спиртом.

Исследование влияния различных факторов на степень десорбции лантана из матрицы гПАК и гП4ВП (соотношение 33%гПАК-67%гП4ВП) проводилось при изменении температуры (с 25°C до 45°C), концентрации азотной кислоты (с 2М до 4М) и коэффициента набухания гПАК (с 38,41 г/г до 62,66 г/г). Значения степени десорбции в зависимости от условий приведены в таблице 18.

Таблица 18. Суммарная степень десорбции ионов La^{3+} из матрицы гидрогелей гПАК и гП4ВП при различных условиях

Измеряемый параметр	Условия десорбции							
	Температура			Концентрация азотной кислоты			Степень набухания гПАК	
	25°C	35°C	45°C	2М	3М	4М	38,41 г/г	62,66 г/г
R, %	96,27	97,02	98,04	96,27	98,67	98,82	96,27	97,75

При увеличении температуры с 25°C до 45°C степень десорбции возрастает на 1,78%. Увеличение степени набухания гидрогеля ПАК приводит к тому, что степень десорбции возрастает на 1,48%. При увеличении концентрации азотной кислоты с 2М до 4М происходит увеличение суммарной степени десорбции ионов лантана на 2,56%.

Полученные результаты по влиянию различных факторов на степень десорбции позволяют сделать вывод о том, что наиболее перспективным является использование 4М азотной кислоты для десорбции ионов лантана из матрицы редкосшитых полимерных гидрогелей кислотной и основной природы. Высокая концентрация сильной минеральной кислоты способствует наиболее полной десорбции ионов редкоземельного элемента из полимерной матрицы (десорбируется почти 99% лантана).

Разработка установки для селективного группового извлечения целевых ионов редкоземельных элементов предполагает разработку требований, которым должен отвечать разработанный образец установки, чертеж и последующую разработку макета установки, создание технологической схемы селективного извлечения ионов РЗМ. После создания образца установки необходимо провести предварительные испытания, затем провести лабораторные и опытно-промышленные испытания для оценки целесообразности его применения в промышленных условиях.

Разработка образца установки предполагает изначальное создание технических требований к самой конструкции установки.

Разработаны нормативные требования к узлам и элементам лабораторного образца установки, предназначенной для группового извлечения ионов редкоземельных металлов. Можно выделить следующие основные требования:

1) В установке должна быть предусмотрена возможность оперативной замены картриджей, содержащих полимерные гидрогели кислотной и основной природы с сорбированными ионами редкоземельных металлов, на картриджи, содержащие взаимоактивированные в результате дистанционного взаимодействия поликислоты и полиоснования;

2) Каркас и остальные структурные части установки должны обладать стойкостью к агрессивным средам, поскольку проведение опытно-промышленных испытаний предусматривает работу с растворами, содержащими группу ионов редкоземельных металлов. Подобные растворы являются производными процесса выщелачивания урана и имеют рН среды в пределах 3,5-4;

3) Отсутствие реакционной способности у материала, из которого произведена установка, по отношению к раствору, содержащему редкоземельные элементы.

Был разработан лабораторный образец установки для группового извлечения ионов редкоземельных металлов. Лабораторный образец является конструкцией, содержащей 2 салазки для движения картриджей вперед-назад, которые во время сорбции будут находиться перманентно в продуктивном растворе (промышленный раствор гидрометаллургии). Расположение картриджей внутри образца установки показано на рисунке 3. Способ извлечения картриджа из образца установки представлен на рисунке 4. Каждый картридж покрыт снаружи (с обеих сторон) полипропиленовой сеткой (мембраной), обеспечивающей изоляцию редкосшитых поликислот/полиоснований в картридже и прохождение низкомолекулярных ионов (ионы металла). В один картридж будут погружены поликислоты, в другой – полиоснования, обе редкосшитые полимерные структуры, согласно «эффекту дальнего действия» будут подвергаться взаимной активации и переходу в высокоионизованное состояние, приводящее к существенному увеличению их сорбционных свойств. Образец установки имеет 2 отверстия для подачи (также слива) продуктивного раствора, а также отверстие для отбора аликвот раствора для последующего определения остаточной концентрации ионов редкоземельных элементов по истечению сорбции. Конструкция образца изготовлена из оргстекла, что обеспечивает достаточную стойкость для работ с кислой средой (рН не менее 3-3,5). Сборка образца производилась путем склеивания изготовленных структурных деталей дихлорэтаном. В картриджи предполагается погружать

следующие интергелевые системы: гПАК-гП4ВП, гПМАК-гП4ВП, гПАК-гП2М5ВП и гПМАК-гП2М5ВП в определенных мольных соотношениях, которые являются оптимальными для сорбции конкретных ионов редкоземельных металлов. Разработанный образец установки имеет следующие размеры: внешний контур – 280 x 180 x 500 мм; размер картриджей – 260 x 18 x 480 мм; размер пор в мембране – 1 мкм.

В результате проведенных предварительных испытаний образца установки установлено, что в процессе селективного извлечения ионов лантана в присутствии ионов церия по истечении 48 часов дистанционного взаимодействия гидрогелей извлекается от 65% до 82% ионов лантана в зависимости от интергелевой системы (для селективной сорбции ионов лантана из раствора, содержащего ионы лантана и церия использовались следующие интергелевые системы: 33%гПАК:67%гП4ВП, 17%гПМАК:83%гП4ВП, 67%гПАК:33%гП2М5ВП, 50%гПМАК:50%гП2М5ВП). Значения степени извлечения ионов лантана и церия при селективном извлечении ионов лантана из общего раствора приведены в таблице 19.

Таблица 19. Степень извлечения ионов лантана и церия при их одновременном извлечении из раствора

τ, ч	33%гПАК: 67%гП4ВП		17%гПМАК: 83%гП4ВП		67%гПАК: 33%гП2М5ВП		50%гПМАК: 50%гП2М5ВП	
	η La ³⁺ , %	η Ce ³⁺ , %	η La ³⁺ , %	η Ce ³⁺ , %	η La ³⁺ , %	η Ce ³⁺ , %	η La ³⁺ , %	η Ce ³⁺ , %
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	21,84	9,88	12,35	3,35	15,52	4,91	7,76	2,15
1	32,36	15,32	23,29	8,85	25,07	12,64	18,69	3,67
2	38,94	23,02	30,23	11,65	32,94	18,07	29,25	7,56
6	51,45	24,49	41,52	17,63	43,66	20,56	38,64	11,15
24	70,73	34,27	63,13	24,46	69,80	30,13	52,97	18,46
48	86,87	42,61	81,55	32,29	79,43	34,89	75,40	24,39

Как видно из полученных результатов, по истечении 48 часов интергелевыми системами 33%гПАК:67%гП4ВП, 17%гПМАК:83%гП4ВП, 67%гПАК:33%гП2М5ВП, 50%гПМАК:50%гП2М5ВП извлекается в 2 раза больше ионов лантана по сравнению с извлечением ионов церия. Это указывает на то, что при данных мольных соотношениях в образце установки для селективного извлечения РЗМ селективность проявляется к ионам лантана.

В дальнейшем была разработана технологическая схема группового извлечения и десорбции целевых ионов редкоземельных металлов на примере ионов лантана, церия, неодима, самария. Технологическая схема предполагает последовательное извлечение ионов La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ из модельного раствора (0,005 М раствор нитратов вышеуказанных металлов). Для селективной сорбции применяется 4 абсолютно идентичных образца лабораторной установки в которые последовательно подается модельный раствор (в каждый образец раствор подается на 48 часов для максимальной сорбции каждого иона).

Образцы установок заполняются в следующем порядке:

- 1) Для сорбции ионов La применяются интергелевые системы 33%гПАК-67%гП4ВП, 17%гПМАК-83%гП4ВП, 67%гПАК-33%гП2М5ВП, 50%гПМАК-50%гП2М5ВП.
- 2) Для сорбции ионов Ce применяются интергелевые системы 17%гПАК-83%гП4ВП, 50%гПМАК-50%гП4ВП, 33%гПАК-67%гП2М5ВП; 67%гПМАК-33%гП2М5ВП.
- 3) Для сорбции ионов Nd применяются интергелевые системы 83%гПАК-17%гП4ВП, 67%гПМАК-33%гП4ВП, 50%гПАК-50%гП2М5ВП, 33%гПМАК-67%гП2М5ВП.
- 4) Для сорбции ионов Sm применяются интергелевые системы 67%гПАК-33%гП4ВП, 50%гПМАК-50%гП4ВП, 17%гПАК-83%гП2М5ВП, 83%гПМАК-17%гП2М5ВП.

В качестве десорбента ионов La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} из матрицы полимерных гидрогелей предполагается использование 2М азотной кислоты.

Технологическая схема селективного группового извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm из промышленных растворов представлена на рисунке 2.

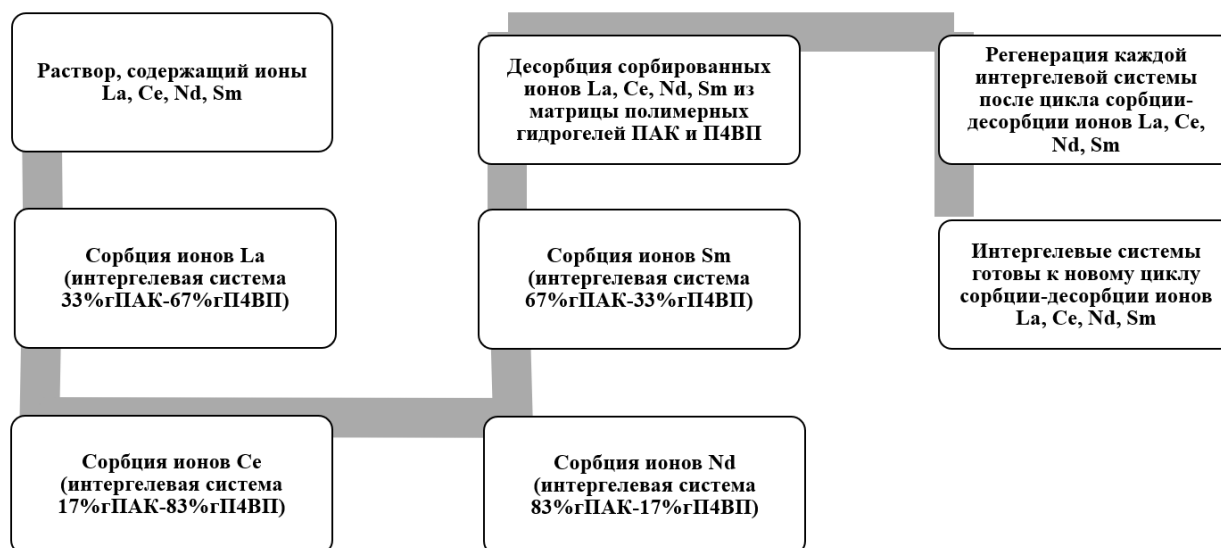


Рисунок 2. Технологическая схема селективного группового извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm из промышленных растворов

Для проведения лабораторных испытаний в качестве сорбента для селективного извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm в водной среде была выбрана интергелевая система гПАК-гП4ВП. Предварительные исследования показали, что максимальная сорбция вышеуказанных ионов происходит при их извлечении данной интергелевой системой.

В таблице 20 представлены значения степеней извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm при их селективном извлечении интергелевой системой 33%гПАК-67%гП4ВП из модельного раствора, содержащего ионы La, Ce, Nd, Sm.

Таблица 20. Значения степени извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm интергелевой системы 33%гПАК-67%гП4ВП

τ, ч	η(33%гПАК-67%гП4ВП), %			
	La	Ce	Nd	Sm
0	0	0	0	0
0,5	19,58	2,42	1,05	1,44
1	28,66	3,69	1,92	2,09
2	37,17	6,51	2,57	4,23
6	50,21	13,64	3,20	7,68
24	67,89	21,96	6,94	11,07
48	81,63	25,35	10,33	17,45

В таблице 21 представлены значения степеней извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm при их селективном извлечении интергелевой системой 17%гПАК-83%гП4ВП из модельного раствора, содержащего ионы La, Ce, Nd, Sm.

Таблица 21. Значения степени извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm интергелевой системы 17%гПАК-83%гП4ВП

τ, ч	η(17%гПАК-83%гП4ВП), %			
	La	Ce	Nd	Sm
0	0	0	0	0
0,5	3,56	16,87	0,93	1,06
1	5,69	26,43	1,25	1,87
2	9,06	36,08	1,99	2,35
6	15,93	47,85	2,43	3,24
24	24,13	64,99	5,67	6,72
48	27,72	80,51	8,15	9,08

В таблице 22 представлены значения степеней извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm при их селективном извлечении интергелевой системой 83%гПАК-17%гП4ВП из модельного раствора, содержащего ионы La, Ce, Nd, Sm.

Таблица 22. Значения степени извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm интергелевой системы 83%гПАК-17%гП4ВП

τ, ч	η(83%гПАК-17%гП4ВП), %			
	La	Ce	Nd	Sm
0	0	0	0	0
0,5	1,06	0,84	14,93	0,97
1	2,11	0,96	25,06	1,48
2	3,65	1,22	35,97	1,83
6	7,53	2,39	45,48	3,07
24	12,08	5,11	61,82	6,44
48	15,47	9,25	80,08	13,51

В таблице 23 представлены значения степеней извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm при их селективном извлечении интергелевой системой 67%гПАК-33%гП4ВП из модельного раствора, содержащего ионы La, Ce, Nd, Sm.

Таблица 23. Значения степени извлечения ионов La, Ce, Nd, Sm интергелевой системы 67%гПАК-33%гП4ВП

τ, ч	η(67%гПАК-33%гП4ВП), %			
	La	Ce	Nd	Sm
0	0	0	0	0
0,5	1,12	0,87	0,99	15,64
1	2,57	0,98	1,18	27,06
2	3,72	1,43	1,87	37,43
6	7,84	2,89	3,68	48,97
24	12,69	6,07	7,84	65,20
48	17,52	9,98	13,24	80,56

Из результатов лабораторных испытаний (таблицы 19-22) видно, что интергелевая система гПАК-гП4ВП при определенных мольных соотношениях гидрогелей проявляет селективность к ионам лантана, церия, неодима, самария. Изменение мольных соотношений

редкоземельных полимерных гидрогелей в интергелевой системе гПАК-гП4ВП позволяет «перенастраивать» данную систему на максимальное селективное извлечение другого иона вышеуказанных РЗМ из модельного раствора. Разработанный сорбент обладает достаточно высокой степенью извлечения вышеуказанных редкоземельных металлов, образец установки позволяет достаточно быстро изменять мольные соотношения гидрогелей.

Список использованной литературы

1. Morita M., Shirai T., Egashira M., Yoshimoto N. Conductance behavior of polymeric ion-gel containing magnesium salt // *Electrochemistry*. 2005. Vol. 73. P. 579-581.
2. Chen L., Yu X., Li Q. Reswelling behavior of polycation hydrogels carrying charges on the chain backbone by two-step surfactant bindings // *Journal of applied polymer science*. 2006. Vol. 102. P. 3791-3794.
3. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: Наука, 1986. 304 с.
4. Ергожин Е.Е. Достижения в области фундаментальных и прикладных исследований по химии ионного обмена и мембранных технологий за 20 лет независимости Республики Казахстан // *Докл. НАН РК*. 2011. № 6. С.32-41.
5. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
6. Mulder M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd edition. Springer, 2007. 564 p.
7. Блохин А.А., Амосов А.А., Мурашкин Ю.В., Евдошенко С.А., Михайленко М.А., Никитин Н.В. Сорбция рения (VII) на гелевых и макропористых анионитах различной основности из растворов минеральных кислот и их аммонийных солей // *Журн. прикл. химии*. 2005. Т. 78, Вып. 9. С. 1436-1439.
8. Кунаев А.М., Дадабаев А.Ю., Тарасова Э.Г. Ионообменные процессы в гидрOMETаллургии цветных металлов. Алма-Ата: Наука, 1986. 248 с.
9. Кхайнг З.Н., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции рения из сернокислых растворов ионитом Purolite A 170 // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. С. 972-976.

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ НОВЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НЕОДИМА, РЕНИЯ И СКАНДИЯ

Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Иманғазы А.М., Химэрсэн Х.
Казахстан, Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»,
e-mail: r-kondaurov@mail.ru

Существенное возрастание стоимости редких и редкоземельных металлов (РМ и РЗМ) обусловлено их усилившейся ролью в ведущих отраслях производства, обеспечивающих экономическую и оборонную безопасность любого государства. Республика Казахстан — один из крупнейших регионов мира, обладающий значительными запасами и перспективами расширения минерально-сырьевой базы редких и редкоземельных металлов. Однако на сегодняшний день производство РМ, РЗМ и их соединений в Казахстане можно охарактеризовать как нестабильное, далеко не соответствующее его потенциалу. Сократилось, а на некоторых предприятиях приостановилось производство этих металлов. Между тем с учетом современных и перспективных требований развития науки и техники в мире спрос на редкометалльную и редкоземельную продукцию повышается, причем высокорентабельным является производство чистых РМ и РЗМ и их соединений. Для Республики Казахстан приоритетное направление в будущем — это добыча, получение чистых РМ и РЗМ и их соединений.

Неодим – один из наиболее широко применяемых металлов из группы лантаноидов наряду с самарием, церием, лантаном. Наиболее важными областями применения неодима являются: легирование конструкционных сплавов и сталей; производство мощных постоянных магнитов.

Рений при стандартных условиях представляет собой плотный серебристо-белый переходный металл. Важнейшие свойства рения, определяющие его применение – это очень высокая температура плавления, устойчивость к химическим реагентам, каталитическая активность (в этом он близок к платиноидам). Тем не менее, рений является дорогим и редким металлом, поэтому его использование ограничено теми случаями, когда они дают исключительные преимущества перед использованием других металлов. До открытия платинорениевых катализаторов риформинга основной областью применения рения были жаропрочные сплавы. Сплавы рения с молибденом, вольфрамом и другими металлами используются при создании деталей ракетной техники и сверхзвуковой авиации. Сплавы никеля и рения используются для изготовления камер сгорания, лопаток турбин и выхлопных сопел реактивных двигателей.

Скандий – моноизотопный элемент, в природе встречается только один стабильный изотоп Sc⁴⁵. Применение скандия в виде микролегирующей примеси оказывает значительное влияние на ряд практически важных сплавов, например, прибавление 0,4 % скандия к сплавам алюминий-магний повышает временное сопротивление разрыву на 35 %, а предел текучести на 65-84 %, и при этом относительное удлинение остается на уровне 20-27 %. Добавка 0,3-0,67 % к хрому повышает его устойчивость к окислению вплоть до температуры 1290°C, и аналогичное, но еще более ярко выраженное действие оказывает на жаростойкие сплавы типа «нихром» и в этой области применение скандия куда как эффективнее иттрия. Скандат иттрия – это один из лучших материалов для конструкций, работающих при высоких температурах. Оксид скандия постоянно применяется для производства германатных стекол для оптоэлектроники.

Для селективного извлечения неодима, рения и скандия из промышленных растворов гидрометаллургии в Республике Казахстан широко используются синтетические ионообменные смолы (ИОС) зарубежного производства. Как известно, ионообменные смолы применяют в гидрометаллургии для селективного извлечения металла из бедного раствора и получения более концентрированного раствора извлекаемого металла, разделения близких

по свойствам элементов, получения высокочистой и умягченной воды, очистки от примесей различных производственных растворов и обезвреживания сточных вод, окисления ионов в растворах с одновременной сорбцией, для восстановления металлов с их сорбцией из разбавленных растворов и в других случаях. Выпускаемые в настоящее время ионообменные смолы, обладающие высокой емкостью, химической стойкостью и механической прочностью, вытеснили другие ионообменные материалы [1-2]. Следует отметить, что ионообменные смолы способны к набуханию в воде, что обусловлено присутствием гидрофильных фиксированных групп, способных к гидратации. Однако беспредельному набуханию ИОС, то есть растворению, препятствуют поперечные связи. Степень поперечной связанности задается при синтезе ионитов через количество вводимого сшивающего агента. В целом степень набухания ионитов определяется количеством сшивки, концентрацией гидрофильных ионогенных групп в объеме зерна ионита и тем, какие противоионы находятся в ионите. Обычно однозарядные ионы, особенно ионы водорода и гидроксила, приводят к наибольшему набуханию; многозарядные противоионы приводят к некоторому сжатию и уменьшению объема зерен [3-4]. Процесс регенерации ионообменных смол представляет собой обработку смолы раствором (основным для анионитов и кислым для катионитов). Во время регенерации регенерирующий агент проходит через смолу, захватывая отрицательные или положительные ионы для анионитов и катионитов соответственно, и вымывая их, обновляя ионообменную емкость смолы. Ионообменные процессы используются для разделения и очистки металлов, в том числе отделения урана от плутония и других актиноидов, а также лантана, тория; неодима, иттербия, самария и лютеция друг от друга и от других лантаноидов.

В настоящее время отсутствуют принципиально новые идеи, предназначенные для создания новых сорбционных технологий для селективного разделения и извлечения ионов неодима, рения и скандия из продуктовых растворов. Существующие разработки концентрирования и извлечения ионов металлов предполагают, в основном, использование ионообменных смол зарубежного производства (США, Франция). Необходимо отметить, что ионообменники не отличаются высокой степенью извлечения металлов и их регенерация представляет собой достаточно сложный процесс. Кроме того, использование ионообменных смол направлено на селективное извлечение лишь одного металла, в то время как сопутствующие ценные компоненты остаются в объеме продуктового раствора.

Инновационность проводимых исследований заключается в том, что впервые в мировой практике для селективного последовательного разделения и извлечения ионов неодима, рения и скандия предполагается создать принципиально новые высокоселективные полимерные структуры на основе интергелевых систем, взаимопроницающих полимерных сеток (ВПС) и полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО), обладающие более высокими сорбционными свойствами (по сравнению с существующими аналогами) и селективностью по отношению к ионам неодима, рения и скандия.

Гидрогели формируются в разнообразных реакциях как из мономеров, так и из макромолекул; они могут быть представлены одним типом мономеров и полувзаимопроницающими сетками, в которых один мономер полимеризуется внутри уже сформированной сетки. Варьирование типа гидрогеля позволяет иметь системы с различными свойствами. Механизмы формирования гелей различны; гидрогели образуются в результате физической и химической желатинизации. Полимерные гели представляют собой набухшие в растворителе длинные полимерные цепи, сшитые друг с другом поперечными ковалентными связями (сшивками) в единую пространственную сетку [5]. Свойства гидрогелей (набухание, механические свойства, разрушаемость) важны для определения области их применения. Гидрогели из-за высокого содержания воды имеют низкие механические свойства. Распространенным способом контролирования механических свойств гидрогелей является изменение плотности сшивания полимера. Структуру гидрогелей (редкосшитых полиэлектролитов) можно представить в виде полимерных цепей,

состоящих из мономерных звеньев, содержащих ионогенные группы, сшитые другим сомономером, так называемым сшивающим агентом.

В растворах солей существует электрохимическое равновесие. Любое вмешательство в раствор ведет к изменению этого баланса. Редкосшитые полимерные гидрогели являются слабыми электролитами, несмотря на это, макромолекулы вступают во взаимодействие с присутствующими ионами металлов в растворах. Поликислоты склонны к диссоциации карбоксильных групп, сорбции ионов неодима, рения и скандия путем его присоединения к противоположно заряженному карбоксилат аниону. Полиоснования подвергаются ионизации гетероатомов, приводящих к изменению их конформации.

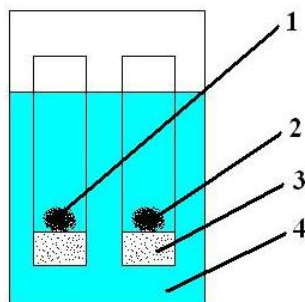
В таблице 1 представлены значения степеней извлечения ионов неодима, рения, скандия гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП при 48 часах взаимодействия полимеров с растворами солей. Степень сорбции ионов неодима гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП составляет 61,6%; 59,9%; 54,6%; 51,5% соответственно. Степень сорбции ионов рения гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП составляет 66,5%; 63,3%; 58,1%; 54,9% соответственно. Степень сорбции ионов скандия гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП составляет 63,7%; 62,1%; 56,9%; 52,5% соответственно. Наибольшие значения степени сорбции наблюдаются у гПАК, что связано с высокой степенью ионизации поликислоты. Разница в значениях степени сорбции редкосшитых полимерных гидрогелей связана с разной скоростью ионизации исходных макромолекул. Ионизация затрудняется в случае, если в структуре полимера присутствует объемный заместитель (например метиловый).

Таблица 1. Степень извлечения Nd, Re, Sc гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП

η , %	ПАК	ПМАК	П4ВП	П2М5ВП
$\eta(\text{Nd})$, %	61,6	59,9	54,6	51,5
$\eta(\text{Re})$, %	66,5	63,3	58,1	54,9
$\eta(\text{Sc})$, %	63,7	62,1	56,9	52,5

Полученные результаты по сорбции ионов Nd, Re, Sc указывают на то, что индивидуальные гидрогели ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП не проявляют достаточно высокую степень извлечения к данным ионам металлов. Степень извлечения данных ионов не превышает 70%, что напрямую связано с невысокой степенью их ионизации. Различные значения степени сорбции в случае с каждым ионов (Nd, Re, Sc) напрямую зависят от природы ионов, атомного радиуса, плотности заряда и поляризуемости.

Из синтезированных полимерных гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП были созданы интергелевые системы: гПАК-гП4ВП, гПМАК-гП4ВП, гПАК-гП2М5ВП, гПМАК-гП2М5ВП. Главной особенностью интергелевых систем является отсутствие прямого контакта между полимерами гидрогелями в растворе – происходит дистанционное взаимодействие гидрогелей. Схематично интергелевая система представлена на рисунке 1.



1 – поликислота, 2 – полиоснование, 3 – стеклянный фильтр, 4 – раствор

Рисунок 1. Схема интергелевой системы

Во время дистанционного взаимодействия гидрогелей происходит диссоциация карбоксильных групп на карбоксилат анионы и протоны, причем она зависит от степени диссоциации. Вследствие присоединения протона гетероатомами полиоснования, общее количество протонов в растворе уменьшается, что приводит к дополнительной диссоциации (согласно принципу Ле-Шателье из-за смещения равновесия в сторону образования протонов) других (непродиссоциировавшие) карбоксильных групп. Эти взаимодействия приводят к тому, что на межузловых звеньях обоих гидрогелей (кислотного и основного) образуются некомпенсированные одноименнозаряженные функциональные группы, которые, в свою очередь, отталкиваются друг от друга согласно законам электростатики и приводят к разворачиванию макромолекулярного клубка. Как видно из указанных выше процессов в результате «эффекта дальнего действия» полимерных гидрогелей происходит их взаимная активация. Взаимная активация предполагает переход гидрогелей в высокоионизованное состояние. Результатом этого является существенное изменение электрохимических свойств (удельная электропроводность, pH) растворов, а также изменения конформационных и сорбционных свойств макромолекул.

В таблице 2 представлена зависимость степени извлечения ионов Nd, Re, Sc от соотношений гПАК:гП4ВП при 48 часах взаимодействия. В интергелевых парах гПАК-гП4ВП намного выше степень сорбции по сравнению с индивидуальными гидрогелями. Это происходит за счет высокой степени ионизации исходных полимеров в интергелевой системе при их дистанционном взаимодействии в результате взаимной активации. Наименьшие значения степени сорбции отмечаются в присутствии индивидуальных гидрогелей ПАК и П4ВП, параметр не превышает 70%. Максимальные значения степени сорбции неодима наблюдаются при соотношениях 83%гПАК-17%гП4ВП и 50%гПАК-50%гП4ВП, степень сорбции составляет 93,5% и 91,7% соответственно. Наибольшая ионизация полимеров при сорбции рения происходит при соотношениях 50%гПАК-50%гП4ВП и 17%гПАК-83%гП4ВП, что ведет к тому, что при данных соотношениях отмечаются максимальные значения степени сорбции (93,5% и 95,1% соответственно). Максимальное количество скандия (94,3% и 92,8% соответственно) извлекается при соотношениях 50%гПАК-50%гП4ВП и 33%гПАК-67%гП4ВП.

Таблица 2. Степень извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы гПАК-гП4ВП

η, %	гПАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
η(Nd), %	61,6	93,5	86,7	91,7	72,3	71,4	54,6
η(Re), %	66,5	74,9	90,4	93,5	76,7	95,1	58,1
η(Sc), %	63,7	73,8	89,6	94,3	92,8	73,5	56,9

В таблице 3 представлена зависимость степени извлечения ионов Nd, Re, Sc от соотношений гПМАК:гП4ВП при 48 часах взаимодействия. Невысокая ионизация индивидуальных гидрогелей ПМАК и П4ВП приводит к тому, что они сорбируют не более 65% данных металлов, при том что интергелевые пары сорбируют от 70% до 95%. Наибольшее количество неодима (90,6% и 92,4% соответственно) извлекается при соотношениях 83%гПМАК-17%гП4ВП и 67%гПМАК-33%гП4ВП. Интенсивная сорбция происходит при соотношениях 50%гПМАК-50%гП4ВП и 33%гПМАК-67%гП4ВП, при этом степень извлечения равна 94,3% и 92,4% соответственно. Подавляющее большинство ионов скандия сорбируется при соотношениях 33%гПМАК-67%гП4ВП и 17%гПМАК-83%гП4ВП, степень извлечения составляет 91,7% и 93,1% соответственно.

Таблица 3. Степень извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы гПМАК-гП4ВП

η, %	гПМАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
η(Nd), %	59,9	90,6	92,4	84,3	70,7	69,4	54,6
η(Re), %	63,3	89,3	74,5	94,3	92,4	76,1	58,1
η(Sc), %	62,1	71,3	87,8	73,6	91,7	93,1	56,9

В таблице 4 представлена зависимость степени извлечения ионов Nd, Re, Sc от соотношений гПАК:гП2М5ВП при 48 часах взаимодействия. Интенсивная сорбция Nd происходит при соотношениях 50%гПАК-50%гП2М5ВП и 17%гПАК-83%гП2М5ВП, степень извлечения составляет при этом 91,9% и 88,3%. Максимальное количество Re (91,7% и 93,6% соответственно) сорбируется при соотношениях 67%гПАК-33%гП2М5ВП и 33%гПАК-67%гП2М5ВП. Высокая сорбция Sc наблюдается при соотношениях 67%гПАК-33%гП2М5ВП и 33%гПАК-67%гП2М5ВП, при этом извлекается 92,7% и 90,1% металла соответственно.

Таблица 4. Степень извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы гПАК-гП2М5ВП

η, %	гПАК:гП2М5ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
η(Nd), %	61,6	82,3	65,4	91,9	68,7	88,3	51,5
η(Re), %	66,5	87,8	91,7	76,1	93,6	73,8	54,9
η(Sc), %	63,7	85,6	92,7	74,3	90,1	71,2	52,5

В таблице 5 представлена зависимость степени извлечения ионов Nd, Re, Sc от соотношений гПАК:гП2М5ВП при 48 часах взаимодействия. При соотношениях 50%гПМАК-50%гП2М5ВП, 33%гПМАК-67%гП2М5ВП происходит максимальная сорбция неодима, степень извлечения при этом равна 86,0% и 90,7%. В интергелевых парах 67%гПМАК-33%гП2М5ВП и 50%гПМАК-50%гП2М5ВП происходит максимальная сорбция рения, степень извлечения равна при этом 89,9% и 92,7%. Области максимального связывания скандия являются соотношения 83%гПМАК-17%гП2М5ВП и 67%гПМАК-33%гП2М5ВП, степень извлечения при этом составляет 91,5% и 88,3%.

Таблица 5. Степень извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы гПМАК-гП2М5ВП

η, %	гПМАК:гП2М5ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
η(Nd), %	59,9	61,8	66,1	86,0	90,7	80,9	51,5
η(Re), %	63,3	69,1	89,9	92,7	84,3	76,8	54,9
η(Sc), %	62,1	91,5	88,3	82,6	72,8	67,0	52,5

Существенный рост (более чем на 30%) степени сорбции ионов Nd, Re, Sc в интергелевых системах по сравнению с индивидуальными гидрогелями в первую очередь связан с высокой степенью ионизации гидрогелей. Исходные редкосшитые полимеры подвергаются переходу в высокоионизованное состояние при их дистанционном взаимодействии, в результате чего происходит существенное возрастание сорбционных свойств благодаря образованию оптимальной конформации для сорбции ионов Nd, Re, Sc. Среди изученных интергелевых систем наибольшие значения степени извлечения ионов Nd, Re, Sc наблюдаются в интергелевой системе гПАК-гП4ВП. Наименьшие значения степени сорбции вышеуказанных ионов отмечаются в интергелевой системе гПМАК-гП2М5ВП. Разница в значениях этих параметров в интергелевых системах обусловлена тем, что системы, содержащие гидрогели ПМАК или П2М5ВП, хуже поддаются взаимной активации вследствие того, что в составе этих гидрогелей присутствует объемный метильный заместитель, который мешает разворачиванию полимерного клубка, и, как следствие, ограничивает переход макромолекул в высокоионизованное состояние.

Взаимопроникающая полимерная сетка (ВПС) это полимер, состоящий из двух или более сеток, которые частично переплетены с полимером, но не связаны ковалентно друг с другом. Сеть невозможно разделить, если нет разрыва химических связей. Две или более сеток могут быть переплетены таким образом, что они соединяются и не могут быть разъединены, но при этом отсутствуют химические связи. Другими словами, взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) представляют собой монолитную систему, состоящую из двух или более трехмерных сетчатых полимеров, в которой индивидуальные сетки химически не связаны друг с другом, но неразделимы из-за механического переплетения цепей, определяемого условиями их синтеза [6-7].

Для изучения сорбционных свойств псевдovзаимопроникающих полимерных сеток была получены ВПС на основе гидрогелей полиакриловой кислоты (ПАК) и поли-4-винилпиридина (П4ВП) (содержание линейного П4ВП относительно ПАК 20 мол. %) и гидрогелей полиметакриловой кислоты (ПМАК) и поли-4-винилпиридина (П4ВП) (содержание линейного П4ВП относительно ПМАК 20 мол. %). Структура данных ВПС представлена на рисунке 3 (а и б).

В таблице 6 представлены сорбционные свойства ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) по отношению к ионам Nd, Re, Sc при 48 часах взаимодействия с соответствующими растворами солей. Максимальные значения степени извлечения Nd (52,6% и 50,9%) достигаются при 48 часах. Максимальные значения степени извлечения Re (56,3% и 54,4%) степени извлечения наблюдаются при 48 часах. Максимальные значения степени извлечения Sc (53,9% и 52,5%) степени извлечения наблюдаются при 48 часах.

Таблица 6. Степень извлечения ВПС по отношению к ионам Nd, Re, Sc

η, %	ВПС(гПАК-гП4ВП)	ВПС(гПМАК-гП4ВП)
η(Nd), %	52,6	50,9
η(Re), %	56,3	54,4
η(Sc), %	53,9	52,5

Как видно из полученных результатов, недостаточно высокие значения степени сорбции ионов Nd, Re, Sc связаны с тем, что процесс ионизации данных полимерных структур (ВПС) затруднен тем, что в структуре имеются переплетения полимерных цепей. Это затрудняет разворачивание макромолекулярного клубка при взаимодействии с раствором и последующей ионизации.

На основе ранее синтезированных ВПС (ВПС(гПАК-гП4ВП), ВПС(гПМАК-гП4ВП)) разработаны интергелевые системы. В качестве второго компонента в интергелевых парах был выбран основной гидрогель П4ВП. Получены интергелевые системы ВПС(гПАК-гП4ВП)-гП4ВП (далее ВПС1-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП)-гП4ВП (далее ВПС2-гП4ВП).

В таблице 7 приведены значения степени извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы ВПС1-гП4ВП при 48 часах взаимодействия. Индивидуальные структуры ВПС1 и гП4ВП сорбируют около 55% металла.

Таблица 7. Степень извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы ВПС1-гП4ВП

η, %	ВПС(гПАК-гП4ВП):гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
η(Nd), %	52,6	71,5	80,9	66,3	91,6	61,1	54,6
η(Re), %	56,3	77,7	67,4	93,7	71,5	86,9	58,1
η(Sc), %	53,9	83,5	69,6	65,2	74,6	92,5	56,9

Из таблицы 10 видно, что наибольшее количество ионов неодима сорбируется интергелевой системой при соотношении 33%ВПС1-67%гП4ВП, степень извлечения ионов неодима составляет 91,6%. Максимальное количество рения (93,7%) извлекается при соотношении 50%ВПС1-50%гП4ВП. Максимальная область сорбции скандия является соотношение 83%ВПС1-17%гП4ВП, степень извлечения равна 92,5%.

В таблице 8 приведены значения степени извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы ВПС2-гП4ВП при 48 часах взаимодействия. Степень извлечения ионов Nd, Re, Sc индивидуальными структурами ВПС2 и гП4ВП не превышает 55%. Максимальная сорбция ионов неодима происходит при соотношении 17%ВПС2-83%гП4ВП при 48 часах взаимодействия при это извлекается 90,5% металла. Максимальная сорбция рения (93,1%) наблюдается при соотношении 33%ВПС2-67%гП4ВП. Наибольшее количество скандия (91,8%) сорбируется при соотношении 50%ВПС2-50%гП4ВП.

Таблица 8. Степень извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы ВПС2-гП4ВП

η, %	ВПС(гПМАК-гП4ВП):гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
η(Nd), %	50,9	70,1	60,3	78,9	64,6	90,5	54,6
η(Re), %	54,4	84,8	74,3	69,9	93,1	65,4	58,1
η(Sc), %	52,5	67,3	81,6	91,8	72,7	63,4	56,9

В обеих интергелевых системах (ВПС1-гП4ВП, ВПС2-гП4ВП) происходит существенных рост (около 30%) степени сорбции ионов неодима, рения и скандия благодаря «эффекту дальнего действия» полимерных структур. Высокая степень ионизации макромолекул приводит к образованию оптимальной конформации для сорбции ионов неодима, рения, скандия. Более высокие значения степени извлечения в интергелевых парах – результат высокой ионизации исходных полимеров. Происходит дополнительная активация функциональных звеньев в процессе взаимной активации макромолекул. По сравнению с индивидуальными ВПС1 и ВПС2 интергелевые пары извлекают более чем на 30% больше ионов неодима, рения и скандия.

Полимер с молекулярными отпечатками (ПМО) представляет собой полимер, который был обработан с использованием специальной техники молекулярного импринтинга, из-за чего появляются полости в полимерной матрице со сродством к выбранному "шаблону" молекулы. Этот процесс обычно включает в себя инициирование полимеризации мономеров в присутствии молекулы-шаблона, которая извлекается впоследствии, таким образом оставляя взаимодополняющие полости. Молекулярный импринтинг, по сути, является искусственным крошечным «замком» для конкретной молекулы, которая служит в качестве миниатюрного «ключа». Подобно макромолекулярным рецепторам, полимер с молекулярными отпечатками захватывает конкретные химические вещества [8-9].

Молекулярный импринтинг является достаточно эффективной методикой для включения специфического распознавания шаблона анализируемого объекта в полимеры. Молекулярные характеристики распознавания этих полимеров напрямую зависят от комплементарного размера, формы объектов связывания, сообщаемого полимерам молекулами шаблона. В понятие комплементарности входит соответствие отпечатка шаблону как по размеру и форме, так и по наличию в отпечатке дополняющих функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами молекулы – шаблона. В основе селективности ПМО лежит молекулярное распознавание. Молекулярное распознавание представляет собой избирательное связывание между двумя или более молекулами за счет нековалентных взаимодействий. От обычного связывания между молекулами оно отличается селективностью. Молекулярное распознавание основано на наличии у одной молекулы (рецептора, или «хозяина») участка (области) избирательного связывания с другой молекулой (лигандом, или «гостем»). Для этого «хозяин» и «гость» должны проявлять комплементарность, то есть структурно и энергетически соответствовать друг другу [10].

На рисунке 2 представлен процесс получения ПМО. Вначале происходит образование предполимеризационного комплекса между функциональными мономерами и шаблоном, после чего следует процесс образования полимерной матрицы, содержащей в своей структуре молекулы шаблона. Завершающим этапом является удаление молекулярного шаблона и образование полостей, комплементарных шаблонной молекуле.

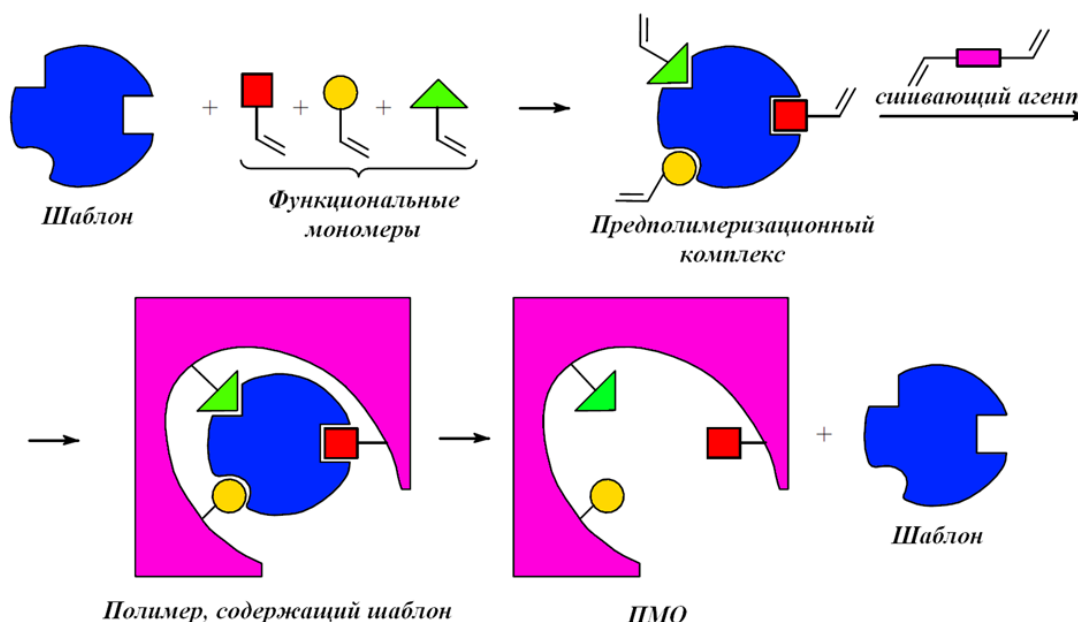


Рисунок 2. Синтез полимерных материалов с отпечатками

Полимеры с молекулярными отпечатками были синтезированы методом суспензионной полимеризации. В качестве шаблонов были выбраны нитраты неодима, рения и скандия. В

качестве функциональных мономеров были выбраны метакриловая кислота (МАК) и 4-винилпирин (4ВП), сшивающий агент – этиленгликоль диметакрилат (ЭГДМА) и диэтиленгликоль диметакрилат (ДЭГДМА), в качестве инициатора был применен азобисизобутиронитрил (АИБН), в качестве стабилизатора была использована гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), толуол был выбран в качестве порообразователя. В качестве среды для полимеризации была применена деионизованная вода. При синтезе структур ПМО-1 был использован ЭГДМА, при синтезе ПМО-2 – ДЭГДМА.

В таблицах 9-11 представлены значения степени извлечения ионов Nd, Re, Sc структур ПМО1(Nd) и ПМО2(Nd); ПМО1(Re) и ПМО2(Re); ПМО1(Sc) и ПМО2(Sc) при 48 часах взаимодействия с растворами солей. Максимальные значения степени сорбции ионов неодима составляют: 88,9% для ПМО1(Nd) и 85,5% для ПМО2(Nd). Максимальные значения степени сорбции ионов рения составляют: 92,1% и 90,9% соответственно для ПМО1(Re) и ПМО2(Re). Максимальные значения степени сорбции ионов скандия составляют: 90,9% и 88,3% для ПМО1(Sc) и ПМО2(Sc).

Таблица 9. Степень извлечения ионов Nd, Re, Sc структурами ПМО1(Nd) и ПМО2(Nd)

η, %	ПМО1(Nd)	ПМО2(Nd)
η(Nd), %	88,9	85,5
η(Re), %	0	0
η(Sc), %	0	0

Таблица 10. Степень извлечения ионов Nd, Re, Sc структурами ПМО1(Re) и ПМО2(Re)

η, %	ПМО1(Re)	ПМО2(Re)
η(Nd), %	0	0
η(Re), %	92,1	90,9
η(Sc), %	0	0

Таблица 11. Степень извлечения ионов Nd, Re, Sc структурами ПМО1(Sc) и ПМО2(Sc)

η, %	ПМО1(Sc)	ПМО2(Sc)
η(Nd), %	0	0
η(Re), %	0	0
η(Sc), %	90,9	88,3

Каждый ПМО проявляет селективность только к тому иону металла, который был использован в качестве «шаблона» при его синтезе. Данная особенность может стать основным преимуществом при создании принципиально новых методов извлечения ионов целевых металлов.

Из полученных результатов (таблицы 12-14) видно, что ПМО1 показывает лучшие результаты по сорбции Nd, Re и Sc по сравнению с ПМО2. Это связано напрямую с использованием сшивающего агента (при использовании ЭГДМА происходит менее плотная сшивка по сравнению с ДЭГДМА). В случае более плотной сшивки (при использовании ДЭГДМА) затрудняется ионизация ПМО2, что и сказывается в более низких значениях степени извлечения.

Максимальные значения степени извлечения ионов неодима, рения, скандия макромолекулярными структурами ПМО1(Nd) и ПМО2(Nd); ПМО1(Re) и ПМО2(Re); ПМО1(Sc) и ПМО2(Sc) достигаются при 48 часах взаимодействия данных ПМО с соответствующими растворами солей.

Для селективной сорбции ионов неодима, рения и скандия из общего раствора целесообразно применять следующие ПМО: ПМО1(Nd), ПМО1(Re), ПМО1(Sc). Причем данные ПМО имеют одно неоспоримое преимущество над разработанными ранее интергелевыми системами и ВПС – каждый ПМО (ПМО1(Nd), ПМО1(Re), ПМО1(Sc)) будет сорбировать только «шаблонный» металл, поскольку полость в его структуре комплементарна только к тому или иному металлу (неодим, рений, скандий). Это преимущество может быть использовано при создании технологии селективного извлечения ионов неодима, рения и скандия из промышленных растворов.

Разработка установки для селективного извлечения ионов неодима, рения и скандия предполагает разработку требований, которым должен отвечать разработанный образец установки, чертеж и последующую разработку макета установки, создание технологической схемы селективного извлечения вышеуказанных ионов металлов. После создания образца установки необходимо провести лабораторные и опытно-промышленные испытания для оценки целесообразности применения в промышленности.

Создание образца установки, предназначенной для селективного извлечения ионов неодима, рения и скандия, предполагает первоначальную разработку технических требований к самой структуре установки. Разработаны следующие основные требования:

1) Конструкция и элементы установки должны обладать стойкостью к агрессивным средам, поскольку проведение испытаний предполагает взаимодействие с сильноокислыми растворами ($pH=3,5-4,5$), содержащими ионы редкоземельных и редких металлов.

2) Материал, из которого изготовлен образец установки, не должен вступать в химические реакции с продуктовыми растворами;

3) Образец установки должен обеспечить возможность оперативной замены наполнительных полимерных структур с сорбированными ионами неодима, рения и скандия на неиспользованные (готовые к сорбции). Лабораторная установка должна иметь возможность относительно легкого перестроения для использования различных высокоселективных полимерных структур: высокоселективные интергелевые системы, взаимопроникающие полимерные сетки, полимеры с молекулярными отпечатками.

Проведена работа по проектировке опытного образца установки для селективного извлечения ионов неодима, рения и скандия из промышленных растворов гидрометаллургии. Рисунок 6 представляет собой фотографию собранного образца установки. Лабораторный образец установки представляет собой конструкцию, изготовленную из оргстекла, склееную дихлорэтаном, содержащий 2 картриджа внутри. Размещение картриджей внутри установки представлено на рисунке 7. Оперативное извлечение картриджей представлено на рисунке 8 (картриджи двигаются по специальным салазкам вперед-назад). Каждый картридж покрыт специальной полимерной мембраной (материал – полипропилен). Пара картриджей обеспечивает возможность дистанционного взаимодействия полимерных структур (в один картридж помещаются поликислоты, в другой – полиоснования) в случае применения интергелевых систем для сорбции ионов неодима, рения, скандия. Размеры образца установки (внешний контур) – 300 x 200 x 500 мм. Размер картриджей – 280 x 18 x 480 мм. Размер пор в мембране – 1 мкм. Картриджи предполагают загрузку функциональных поликислот и полиоснований в интергелевых парах (определенные мольные соотношения) гПАК-гП4ВП, гПМАК-гП4ВП, гПАК-гП2М5ВП и гПМАК-гП2М5ВП, обладающих максимальной сорбционной способностью по отношению к ионам неодима, рения и скандия. Помимо указанных выше интергелевых систем, в разработанном лабораторном образце установки возможно применение взаимопроникающих полимерных сеток и полимеров с молекулярными отпечатками.

Разработанные ВПС не обладают достаточно высокой степенью извлечения, поэтому для разработки технологической схемы предполагается использовать только интергелевые системы на основе функциональных редкосшитых полимерных гидрогелей кислотной и основной природы и полимеры с молекулярными отпечатками.

Среди разработанных интергелевых систем наилучшие сорбционные свойства (к ионам Nd, Re, Sc) проявляет система гПАК-гП4ВП, поэтому предполагается применять данную систему.

На рисунке 3 представлена схема селективного извлечения ионов Nd, Re, Sc с применением разработанного образца установки и интергелевой системы гПАК-гП4ВП. Для сорбции вышеуказанных ионов из общего раствора предполагается использовать 3 одинаковых образца разработанной установки, в каждый из которых последовательно будет подаваться общий раствор (в каждый образец установки раствор подается на 48 часов для максимальной сорбции каждого иона). Для сорбции неодима будет использована система 83%гПАК-17%гП4ВП; для сорбции рения – 17%гПАК-83%гП4ВП; для сорбции скандия – 50%гПАК-50%гП4ВП.



Рисунок 3. Схема извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системой гПАК-гП4ВП

На рисунке 4 представлена схема селективного извлечения ионов Nd, Re, Sc с применением разработанного образца установки и структур ПМО1(Nd), ПМО1(Re), ПМО1(Sc). Для сорбции вышеуказанных ионов из общего раствора предполагается использовать 3 одинаковых образца разработанной установки, в каждый из которых последовательно будет подаваться общий раствор (в каждый образец установки раствор подается на 48 часов для максимальной сорбции каждого иона). Для сорбции неодима будет использована структура ПМО1(Nd); для сорбции рения – ПМО1(Re); для сорбции скандия – ПМО1(Sc).



Рисунок 4. Схема извлечения ионов Nd, Re, Sc структурами ПМО1(Nd), ПМО1(Re), ПМО1(Sc)

Для проведения лабораторных, полу-промышленных и опытно-промышленных испытаний в качестве сорбента для селективного извлечения ионов Nd, Re, Sc была выбрана интергелевая система гПАК-гП4ВП и структуры ПМО1(Nd), ПМО1(Re), ПМО1(Sc). Предварительные исследования показали, что максимальная сорбция вышеуказанных ионов происходит при их извлечении данными полимерными структурами.

Лабораторные испытания разработанного образца установки и разработанных сорбентов проводились в лаборатории обогащения и флотореагентов АО «Институт металлургии и обогащения». Эксперимент подробно описан в приложении В (пункт 3.1). Протокол лабораторных испытаний представлен в приложении Г.

В таблицах 12-14 представлены значения степеней извлечения ионов Nd, Re, Sc при их сорбции интергелевой системой 83%гПАК-17%гП4ВП, 17%гПАК-83%гП4ВП, 50%гПАК-50%гП4ВП из общего раствора.

Таблица 12. Значения степени извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы 83%гПАК-17%гП4ВП

τ, ч	83%гПАК-17%гП4ВП		
	η(Nd), %	η(Re), %	η(Sc), %
0	0	0	0
0,5	15,84	1,88	2,15
1	26,37	2,17	2,65
2	39,61	3,87	4,33
6	51,22	5,63	7,08
24	73,67	8,44	11,01
48	81,43	13,41	18,22

Таблица 13. Значения степени извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы 17%гПАК-83%гП4ВП

τ, ч	17%гПАК-83%гП4ВП		
	η(Nd), %	η(Re), %	η(Sc), %
0	0	0	0
0,5	1,78	16,87	1,92
1	1,95	35,62	2,33
2	2,84	48,41	3,15
6	6,37	57,88	6,89
24	9,06	71,35	10,01
48	11,54	83,44	12,77

Таблица 14. Значения степени извлечения ионов Nd, Re, Sc интергелевой системы 50%гПАК-50%гП4ВП

τ, ч	50%гПАК-50%гП4ВП		
	η(Nd), %	η(Re), %	η(Sc), %
0	0	0	0
0,5	1,17	1,54	19,87
1	1,76	1,90	32,45
2	2,33	2,56	50,58
6	4,09	5,01	60,20
24	7,06	7,89	71,23
48	10,58	11,94	82,57

В таблицах 15-17 представлены значения степеней извлечения ионов Nd, Re, Sc при их сорбции структурами ПМО1(Nd), ПМО1(Re), ПМО1(Sc) из общего раствора.

Таблица 15. Значения степени извлечения ионов Nd, Re, Sc полимерной структуры ПМО1(Nd)

τ, ч	ПМО1(Nd)		
	η(Nd), %	η(Re), %	η(Sc), %
0	0	0	0
0,5	18,10	0	0
1	29,95	0	0
2	41,13	0	0
6	61,60	0	0
24	83,45	0	0
48	88,78	0	0

Таблица 16. Значения степени извлечения ионов Nd, Re, Sc полимерной структуры ПМО1(Re)

τ, ч	ПМО1(Re)		
	η(Nd), %	η(Re), %	η(Sc), %
0	0	0	0
0,5	0	23,41	0
1	0	36,55	0
2	0	46,26	0
6	0	65,37	0
24	0	88,34	0
48	0	91,80	0

Таблица 17. Значения степени извлечения ионов Nd, Re, Sc полимерной структуры ПМО1(Sc)

τ, ч	ПМО1(Sc)		
	η(Nd), %	η(Re), %	η(Sc), %
0	0	0	0
0,5	0	0	21,30
1	0	0	33,56
2	0	0	44,69
6	0	0	62,43
24	0	0	85,78
48	0	0	90,81

Из результатов лабораторных испытаний видно, что интергелевая система гПАК-гП4ВП при определенных соотношениях гидрогелей проявляет селективность к ионам Nd, Re, Sc. Разработанный сорбент обладает достаточно высокой степенью извлечения, конструкция установки позволяет оперативно менять мольные соотношения гидрогелей. Недостатком разработанного сорбента является попутное извлечение в малых количествах присутствующих в растворе металлов. Разработанные структуры ПМО показали более высокую степень извлечения ионов, также преимуществом можно считать, что попутные металлы не извлекаются. Однако, главным недостатком каждого разработанного ПМО является направленность на селективное извлечение только одного металла.

Из результатов полу-промышленных испытаний (таблицы 21-26) видно, что разработанные сорбенты (интергелевая система гПАК-гП4ВП и структуры ПМО1(Nd), ПМО1(Re), ПМО1(Sc)) селективно сорбируют ионы Nd, Re, Sc из общего раствора. В случае интергелевой системы наблюдается незначительное снижение (до 5%) степени извлечения в сравнении с лабораторными испытаниями. Это напрямую связано с тем, что реакционная среда является кислой, при этом затрудняется ионизация полимерных гидрогелей, часть звеньев полимерной цепи подвергается незначительной деградации. Структуры ПМО показали более высокую степень извлечения ионов н Nd, Re, Sc, также преимуществами более высокая прочность по сравнению с полимерными гидрогелями.

Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что сорбция ионов церия и неодима интергелевой системой гПАК-гП4ВП эффективнее почти на 30% по сравнению с индивидуальными компонентами. Особо следует отметить следующее преимущество применения интергелевой системы – возможность «управления» селективностью данной полимерной системы путем изменения мольного соотношения компонентов. Разработанный образец сорбционной установки представляется перспективным для селективного

извлечения ионов церия и неодима из реальных промышленных гидрометаллургических растворов.

Список использованной литературы

1. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: Наука, 1986. 304 с.
2. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960. 356 с.
3. Казанцев Е.И., Пахолков В.С., Кокошко З.Ю., Чупахин О.Н. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск: Уральский политехнический институт, 1969. 149 с.
4. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К. Ионообменные и полупроницаемые мембраны. Алматы: ЭВЕРО, 2004. 245 с.
5. Филиппова О.Е. «Умные» полимерные гидрогели // Природа. 2005. № 8. С. 11-17.
6. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1979. 160 с.
7. Sperling L.H., Arnts R.R. Simultaneous interpenetrating networks // Journal of applied polymer science. 1971. Vol. 9. P. 2317-2319.
8. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Молекулярно импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе // Успехи биологической химии. 2006. Т. 46. С. 149 – 192.
9. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Полимеры с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение в анализе реальных объектов. М.: Наука, 2015. С. 332-374.
10. Baron R., McCammon J.A. Molecular recognition and ligand binding // Annual review of physical chemistry. 2013. Vol. 64. P. 151-175.

ИЗУЧЕНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ «САРЫ-АРКА СПЕЦКОКС» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Джусипбеков У., Ошакбаев М., Торбеков О., Утелбаев Б.

*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
e-mail: t_t_oral@mail.ru*

Рост объемов добычи угля, нефти- газа, а также результаты увеличение производственной деятельности промышленных предприятий, в которых не полностью соблюдается принципы безотходной технологий существенным образом оказывает влияние на экологическую обстановку окружающей среды [1]. Например, в процессе коксования каменных углей в количестве 3-5% образуется в виде отходов каменноугольная смола [2]. Настоящая работа посвящена изучению каменноугольной смолы как побочные продукты при коксовании угля для получения целевых продуктов. Внедрение безотходной технологий открыла возможность использования каменноугольной смолы как источник получения ценных промежуточных продуктов органического синтеза. Учет физико-химических характеристик образующей каменноугольной системы зависит от проведения процесса, от исходной шихты угля, где научно – обоснованный подход открывает новые возможности для изучения ее свойств и совершенствования технологии ее переработки. Полученные данные относятся к каменноугольной смоле производства «Сары - Арка Спецкокс», являющейся побочным продуктом коксования Шубаркульского угля Республики Казахстан.

Показано, хотя каменноугольная смола является отходом производства, она представляет уникальным сырьевым источником получения конденсированных ароматических и гетероциклических соединений – промежуточных продуктов химической технологий и органического синтеза. На основе разгонки каменноугольной смолы по фракциям и данные по ректификации сделано заключение о том, что каменноугольная смола является сложной системой. Рассмотрены научно – литературные данные по фазовым равновесиям в системах, образованных основными компонентами каменноугольной смолы, влияние физико-химической природы смолы на выбор метода ее переработки.

В каменноугольной смоле главными компонентами являются углеводороды ароматического ряда и гетероциклические, серо-, кислород- и азотсодержащие соединения. Интересным фактом является то, что фенол с нафталином образует азеотропные растворы и экстракция фенолов. Кроме того, нафталин с температурой кипения близкой к 218⁰С при 98⁰С с водой, содержащейся в каменноугольной смоле (около 3%) образует также азеотропные растворы. При снятии ИК спектров, высушенных образцов экстрактов, то появляется частота поглощения характерной нитрильной группы, т.е., это соответствует бензонитрилу. Данное обстоятельство также свидетельствует об образовании азеотропных смесей в составе каменноугольной смолы. Каменноугольная смола является полиазеотропно-полиэвтектической системой. Межмолекулярные взаимодействия компонентов смолы приводят к образованию многочисленных азеотропов, эвтектик, смешанных кристаллов, что требует дополнительной очистки для получения соответствующих веществ.

Список использованной литературы

1. Алинов М.Ш. Экология и устойчивое развитие: учебное пособие. М.: Бастау, 2012. 268 с.
2. Павлович О.Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы. Уральский государственный технический университет. Екатеринбург, 2006. 41с.

СОРБЦИЯ СУЛЬФАТ-АНИОНОВ КИСЛОТО- И ХИТОЗАНМОДИФИЦИРОВАННЫМ ЦЕОЛИТОМ

Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Султанбаева Г.Ш., Кайынбаева Р.А., Кожобекова Н.Н., Кусаинова М.Ж., Агатаева А.А.

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

e-mail: sultanbaeva@mail.ru

Введение. Известно, что одним из трех основных анионов солевого состава воды являются сульфаты, превышение содержания которых происходит одновременно с повышением общей жесткости и общего солесодержания.

В природных водах сульфаты присутствуют всегда. Некоторые сульфатсодержащие минералы (гипс) постоянно растворяются под действием осадков. Также в природные воды попадают сульфаты из атмосферного воздуха, где идут реакции окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI), процессы образования серной кислоты и ее полной или частичной нейтрализации. Преумножают сульфатное загрязнение и стоки с промышленных предприятий. Избыточное содержание сульфатов наблюдается в стоках предприятий, использующих в технологическом цикле серную кислоту. На коксохимических заводах из аммиака и H_2SO_4 в больших количествах получают сельскохозяйственное удобрение – сульфат аммония. Из почвы $(NH_4)_2SO_4$ вымывается с осадками в поверхностные водоемы. В зимний период дороги посыпают сульфатсодержащим противогололедным реагентом, который из ливневой канализации массово уходит в реки.

Повышенные концентрации сульфатов ухудшают органолептические показатели водопроводной воды, оказывают влияние на здоровье человека.

Именно поэтому предельно допустимая концентрация (ПДК) сульфатов в воде, используемой для питья, строго регламентируется. Санитарная норма содержания сульфатов не должна превышать 500 мг/дм^3 .

Вследствие вышеизложенного, возникает потребность очистки воды от сульфатов при подготовке технологической воды для производств, а также подготовке питьевых вод в частных домах и крупных объектах промышленности.

В последние годы для очистки водных сред, промышленных стоков широко используются сорбционные методы, где в качестве сорбентов применяются природные материалы, обладающие высокими сорбционными свойствами, например алюмосиликаты, в том числе цеолиты.

Эффективность практического использования цеолита в качестве сорбционного сырья обусловлена особенностями кристаллической структуры с тетраэдрическим каркасом (из SiO_4 и AlO_4), включающим полости, занятые катионами и молекулами воды [1-4]. Общим для всех минералов из группы цеолитов является наличие трехмерного алюмокремнекислородного каркаса, образующего системы полостей и каналов. Использование цеолитов в качестве селективных сорбентов позволяет решать целый ряд важных вопросов технологии и охраны окружающей среды.

Применение природных цеолитов в процессах очистки воды от сульфатов возможно, однако для повышения его анионнообменной способности необходима предварительная модификация. Модификация природного цеолита позволяет получить новый сорбент с улучшенными сорбционными характеристиками.

Известно химическое модифицирование сорбентов, которое условно делят на «мягкое» и «жесткое» [1]. К «жесткому» модифицированию относится обработка алюмосиликата растворами сильных неорганических кислот [5,6]. При кислотной активации происходит замена щелочных и щелочно-земельных катионов на ионы водорода. Вследствие кислотной активации в структуре цеолита появляются обменные кислотные центры. Наряду с появлением обменных кислотных центров H^+ и вытеснения алюминия (Al^{3+}) в обменные

позиции, в результате кислотной активации создаётся более благоприятное для взаимодействия реагирующих веществ расположение активных центров: высвободившийся свободный кремнезём увеличивает удельную поверхность и пористость активированных образцов и удаляет примеси, блокирующие каналы [7, 8].

К «мягкому» модифицированию относят модифицирование минерала неорганическими и органическими катионами, силикоорганическими соединениями, азот-, фосфорсодержащими соединениями и другими веществами [1, 8-10].

К перспективным модификаторам цеолита «мягкого» метода относится хитозан - биополимер природного происхождения. Именно наличие в хитозане функциональных гидроксильных и аминогрупп $(C_6H_{11}O_4N)_n$ [15, 16] определяет его перспективность использования в качестве модификатора природного цеолита. Следует отметить, что новые модифицированные материалы приобретают как катионообменные так и анионообменные свойства.

В связи с этим целью работы является изучение сорбционной способности шанканайского цеолита, модифицированного соляной кислотой и хитозаном по отношению к сульфат-ионам в зависимости от ряда основных факторов процесса (времени, температуры и концентрации SO_4^{2-} ионов).

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются модифицированные (соляной кислотой и хитозаном) формы цеолита месторождения Шанканай.

Исследование сорбционной способности модифицированных цеолитов по отношению к сульфат-ионам в зависимости от ряда основных факторов процесса проводили методом математического планирования (ортогональный рототабельный 3-х факторный эксперимент 2-го порядка) [11-12].

Концентрацию сульфат-ионов в растворе создавали серной кислотой с целью исключения влияния катионов на сорбцию анионов, которая менялась от 0% до 8%. Указанные пределы соответствуют возможному диапазону изменений состава по SO_4^{2-} в кислых стоках и др. загрязненных растворах, а также в экстракционной фосфорной кислоте.

Определяемым параметром являлось остаточное содержание SO_4^{2-} ионов (Y_{SO_4}) в исследуемой системе «модифицированный цеолит - сульфатсодержащий раствор» после их сорбции сорбентами.

Для определения содержания SO_4^{2-} использовали наиболее точный весовой метод определения [13].

Степень сорбции (R, %) находили по разности исходной и равновесной концентрации анионов в растворе.

Степень сорбции (R, %) рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100 \% , \quad (2.2)$$

где C_0 – начальная концентрация сульфат-ионов в растворе, мг/л;

C_p – концентрация сульфат-ионов в растворе после взаимодействия с модифицированным сорбентом, мг/л.

Результаты и их обсуждение

Переменными факторами процесса являлись: X_1 время, X_2 температура и X_3 концентрация SO_4^{2-} ионов. Постоянным фактором взято соотношение «сорбент (Т):сульфатсодержащий раствор (Ж)» равное 10:100.

Координаты планирования приведены в таблице 1.

Матрица планирования и полученные результаты представлены в таблице 2.

Анализ полученных данных (таблица 2) показал, что оба модифицированных цеолита сорбируют сульфат-ионы из исследуемой системы.

Таблица 1. Координаты центра плана, уровни варьирования

Кодированное	Значение переменных		
	Натуральное		
	Z ₁ время, мин	Z ₂ Т°С	Z ₃ С (SO ₄ ²⁻), %
Верхний уровень (+1)	48,9	47,4	6,38
Центр плана – нулевой уровень (z _i ⁰)	32,5	45	4
Нижний уровень (-1)	16,1	30,1	1,62
Интервал варьирования по оси (Δz _i)	16,4	2,4	2,38
Звёздное плечо (+1,682)	60	70	8
Звёздное плечо (-1,682)	5	20	0

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента и полученные результаты

№ опыта	Кодированное значение			Натуральное значение			Остаточное содержание SO ₄ ²⁻ ионов после сорбции мод. цеолитом, %	
	Z ₁ , время	Z ₂ , Т	Z ₃ , С (SO ₄ ²⁻)	X ₁ , мин.	X ₂ , °С	X ₃ , %	НСИ	хитозан
1	-1	-1	-1	16,1	30,1	1,62	1,342	1,54
2	+1	-1	-1	48,9	30,1	1,62	1,592	1,70
3	-1	+1	-1	16,1	47,4	1,62	1,683	1,70
4	+1	+1	-1	48,9	47,4	1,62	1,291	1,80
5	-1	-1	+1	16,1	30,1	6,38	5,021	5,98
6	+1	-1	+1	48,9	30,1	6,38	4,986	6,21
7	-1	+1	+1	16,1	47,4	6,38	5,781	6,40
8	+1	+1	+1	48,9	47,4	6,38	4,986	6,96
9	-1,682	0	0	5	45	4	3,981	4,20
10	+1,682	0	0	60	45	4	3,960	3,72
11	0	-1,682	0	32,5	20	4	2,515	4,10
12	0	+1,682	0	32,5	70	4	3,320	3,90
13	0	0	-1,682	32,5	45	0	0,12	0,21
14	0	0	+1,682	32,5	45	8	5,9813	8,11
15	0	0	0	32,5	45	4	2,4920	1,89
16	0	0	0	32,5	45	4	2,2540	3,90
17	0	0	0	32,5	45	4	3,4815	4,01
18	0	0	0	32,5	45	4	3,8023	4,38
19	0	0	0	32,5	45	4	3,8341	4,29
20	0	0	0	32,5	45	4	3,7218	4,30

С использованием компьютерной обработки экспериментальных данных проведён регрессионный анализ по [19]. Адекватность уравнений регрессии проверяли по критерию Фишера отношением дисперсий:

$$F = \frac{S_{осм}^2}{S_{воспр}^2} \quad (1)$$

Остаточную дисперсию определяли по уравнению:

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2}{N - l}, \quad (2)$$

где l - число значимых коэффициентов в уравнении регрессии, равное 5.

При этом уравнение адекватно в случае, когда расчётное значение критерия Фишера меньше табличного по формуле:

$$F < F_{1-p}(f_1, f_2), \quad (3)$$

Корреляционным анализом после исключения незначимых коэффициентов получено уравнение регрессии 4, описывающее зависимость остаточного содержания анионов SO_4^{2-} в исследуемой системе после их сорбции *кислотомодифицированным цеолитом* при различных комбинациях основных факторов процесса (Y_{SO_4} , %):

$$Y_{\text{SO}_4} = 3,737 + 0,317X_2 + 1,328X_3 + 0,144X_1^2 - 1,088X_3^2 \quad (4)$$

Найдено, что $F < F_{1-p}(f_1, f_2) = Y_{\text{SO}_4} 4,10 < 4,69$, то есть уравнение, адекватно описывает эксперимент.

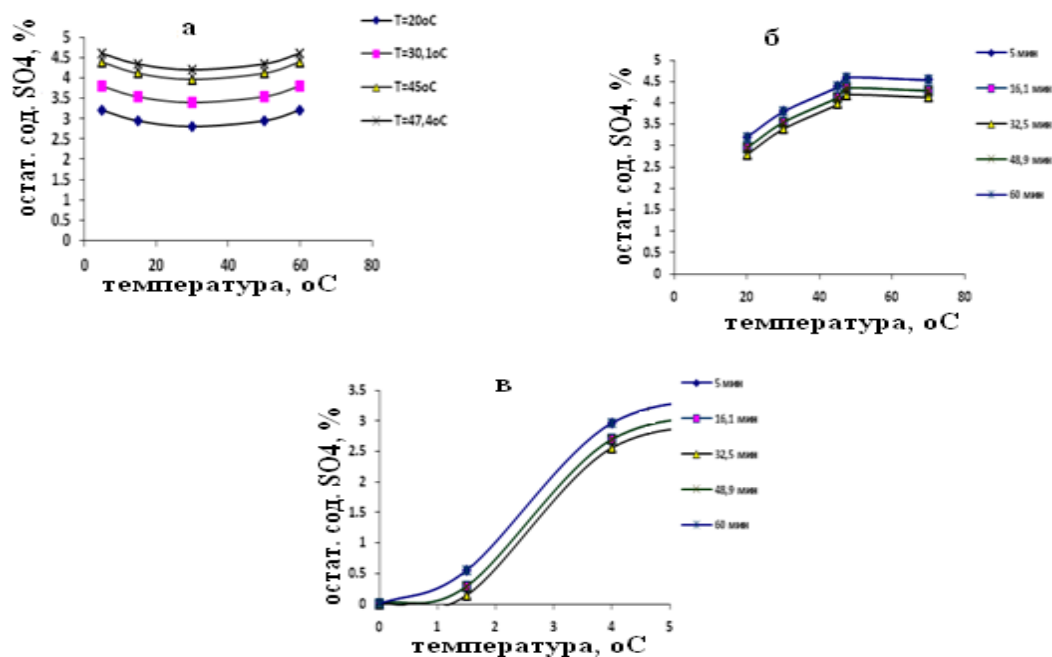
Из полученного уравнения регрессии (4) видно, что незначимыми оказались все коэффициенты за исключением b_2 , b_3 , b_1b_1 и b_3b_3 . Сравнение коэффициентов показывает, что наибольшее влияние на процесс сорбции оказывает концентрация сульфат-ионов (X_3). Однако знак «минус» при квадратичном третьем факторе (X_3^2) показывает, что повышение $C(\text{SO}_4^{2-})$ в растворе будет уменьшать сорбцию сульфат-ионов.

Графическая обработка полученных результатов показала, что кривые сорбции SO_4^{2-} анионов кислотомодифицированным цеолитом для каждого из исследуемых факторов в каждом блоке носят однопиковый характер. Для примера приведены кривые сорбции сульфат-ионов в зависимости от времени и температуры в растворах с концентрацией SO_4^{2-} равной 6,38 % и от концентрации SO_4^{2-} анионов при 20°C (рисунок 1).

Сорбционные кривые от времени носят экстремальный характер с минимумом при (40-45) мин (1 (а)). Снижение или повышение времени способствует росту остаточного содержания сульфат-ионов в жидкой фазе системы. Например, при 20°C из раствора с $C_{\text{SO}_4} = 6,38$ % за 5 мин сорбируется 1,83 % SO_4^{2-} анионов ($R=28,7$ %), за 44 мин – 2,18 % SO_4^{2-} ($R = 27,9$ %) и за 60 мин – 1,85% SO_4^{2-} ($R = 29,0$ %).

Как видно из рисунка 4.2.14 (б), с ростом температуры до 40,6°C кривые сорбции возрастают и далее остаются практически постоянными с небольшой тенденцией к снижению. То есть, при низкой температуре (20°C) сорбируется большая часть SO_4^{2-} ионов. Например, за 5 мин из раствора с $C_{\text{SO}_4} = 6,38$ % при 20°C сорбируется 3,19 % SO_4^{2-} анионов ($R = 50$ %), при 40,6°C – 1,83 % SO_4^{2-} ($R = 28,7$ %) и при 70°C - 1,88 % SO_4^{2-} ($R = 29,5$ %).

Зависимость изменения остаточного содержания сульфат-ионов от их концентрации в растворе представлена на рисунке 1 (в). Откуда видно, что во всем исследуемом интервале времени и для всех температур с ростом концентрации SO_4^{2-} ионов до 4,0 % остаточное содержание сульфат-анионов в жидкой фазе исследуемой системы возрастает, соответственно степень сорбции уменьшается. В сульфатсодержащих растворах с $C(\text{SO}_4)$ свыше 4 % остаточное содержание сульфат-анионов остается практически постоянным. То есть, в таком растворе процесс сорбции достигает максимума и в более концентрированных системах сорбция SO_4^{2-} ионов практически не повышается. Так, если в низкоконцентрированных сульфатсодержащих растворах (до 1,5 % SO_4^{2-}) R может достигать (99-100%), то в растворах с $C(\text{SO}_4)$ равной 5 % степень сорбции не будет превышать (36-44) %, а с $C(\text{SO}_4)=8$ % - (59,6-65,0) %.



Факторы процесса: а – время; б - температура; в - концентрация SO_4^{2-} анионов

Рисунок 1. Кривые сорбции SO_4^{2-} анионов кислотомодифицированным цеолитом

Таким образом, кислотомодифицированный цеолит сорбирует сульфат-ионы. Причем, в растворах, содержащих от 0 до 1,5 % SO_4^{2-} ионов, максимальная степень сорбции (99,5-100,0 %) во всем исследуемом интервале времени (5-60 мин) достигается при (20-70)°С.

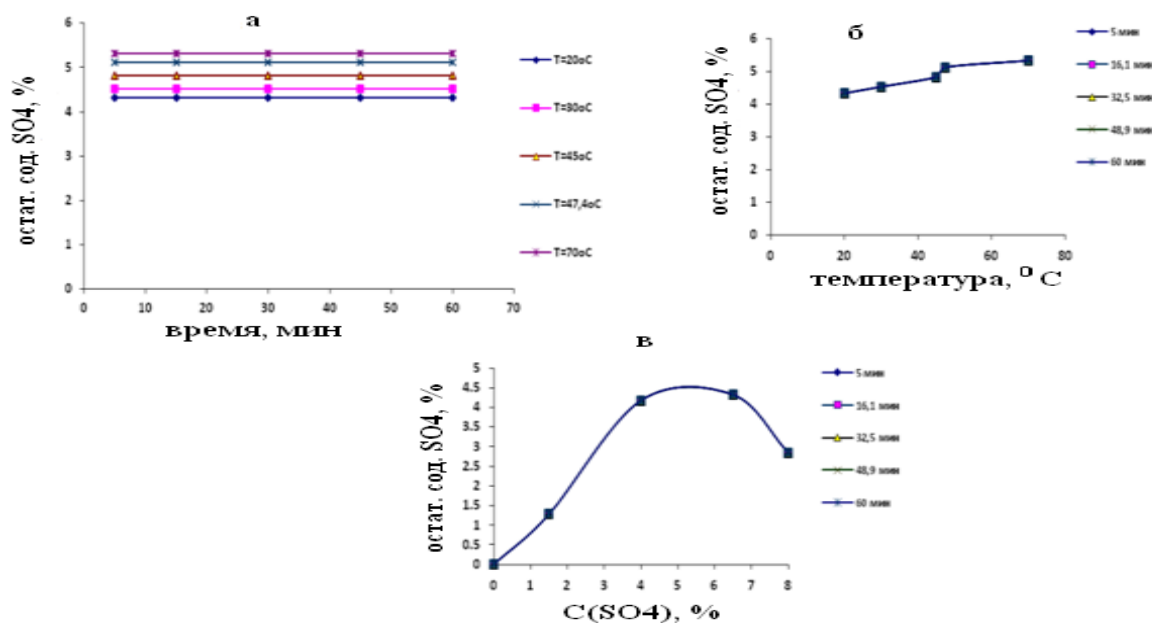
Далее исследовали влияние времени, температуры и концентрации SO_4^{2-} анионов на процесс их сорбции хитозанмодифицированным цеолитом. После обработки результатов, представленных в таблице 2 получено уравнение регрессии 5, адекватно описывающее данный процесс ($F < F_{1-p}(f_1, f_2) = Y_{\text{SO}_4} 4,412 < 4,699$)

$$Y_{\text{SO}_4} = 4,673 + 0,297X_2 + 1,520X_3 - 1,373X_3^2 \quad (5)$$

Анализ уравнения регрессии 5 показал, что аналогично кислотомодифицированному цеолиту (уравнение 4), процесс сорбции цеолитом, модифицированным хитозаном, наибольшее влияние оказывает концентрация сульфат-ионов (X_3). Кроме того, знак «плюс» при втором факторе (X_2) показывает, что повышение температуры будет уменьшать сорбционную способность модифицированного хитозаном цеолита.

Графическая обработка полученных данных показала, что для каждого блока исследуемого фактора сорбционные кривые имеют аналогичный характер. Для примера приведены сорбционные кривые сульфат-ионов в зависимости от времени и температуры в сульфатсодержащих растворах с $C(\text{SO}_4^{2-})$ равной 6,38 %, а также от концентрации SO_4^{2-} анионов при 20°С (рисунок 2).

Из полученных результатов следует, что на сорбцию сульфат-анионов время процесса не влияет (рисунок 2 (а)). Кривые сорбции имеют прямолинейный характер и расположены параллельно оси абсцисс. Анионы SO_4^{2-} сорбируются хитозанмодифицированным цеолитом за первые 5-10 мин процесса. Например, из раствора с $C(\text{SO}_4^{2-})$ равной 6,38 % независимо от времени при 20°С сорбируется 2,07 % SO_4^{2-} анионов ($R = 32,4$ %), при 30°С – 1,83 % ($R = 28,68$ %), 70°С – 0,7 % ($R = 10,97$ %.)



Факторы процесса: а – время; б - температура; в - концентрация SO_4^{2-} анионов

Рисунок 2. Кривые сорбции SO_4^{2-} анионов цеолитом, модифицированным хитозаном

С ростом температуры процесса остаточное содержание SO_4^{2-} анионов в исследуемой системе повышается незначительно, соответственно степень сорбции изменяется в небольших пределах (рисунок 2 (б)). Причем, для всех исследуемых концентраций повышение температуры и времени не оказывает никакого влияния на процесс сорбции, что отражается на рисунке 2 (б) единой зависимостью для любой концентрации SO_4^{2-} анионов. Так, для всех исследуемых концентраций с повышением температуры процесса от 20 до 70°C остаточное содержание SO_4^{2-} анионов увеличивается с 4,37 до 5,32 %, соответственно R уменьшается с 31,5 % до 16,6 %.

Сорбционная кривая от концентрации сульфат-ионов для любой из исследуемых температур во всем исследуемом интервале времени также выражается единой кривой (рисунок 2 (в)). Кривая сорбции SO_4^{2-} анионов в зависимости от их концентрации в исследуемой системе носит экстремальный характер с максимумом при $C(\text{SO}_4^{2-})$ равной 5,5 %. Уменьшение либо увеличение концентрации сульфат-ионов приводит к снижению их остаточного содержания в растворе, соответственно к повышению степени сорбции. Например, при концентрации в растворе SO_4^{2-} анионов равной 2,0 % после сорбции их остаточное содержание равно 1,8%, при $C(\text{SO}_4^{2-})$ равной 5,5% составляет 4,5 %, а при $C(\text{SO}_4^{2-})$ равной 8,0 % достигает 3,0 % SO_4^{2-} .

Сравнение сорбционной способности кислотомодифицированного цеолита с модифицированным хитозаном цеолитом показало, что первый сорбент проявляет высокие сорбционные свойства в низкоконцентрированных сульфатсодержащих растворах. Однако и в высококонцентрированных растворах сорбционная способность кислотомодифицированного цеолита по отношению к SO_4^{2-} анионам выше (на 5-10 %), чем у цеолита, модифицированного хитозаном. При этом на процесс сорбции хитозаномодифицированного цеолита не оказывает влияние время и температура, в то время как для кислотомодифицированного цеолита эти факторы оказывают существенное влияние.

Выводы:

1. Проведен сравнительный анализ сорбционной способности по отношению к сульфат-ионам кислотомодифицированного цеолита с хитозаном модифицированной его формой. Выявлены закономерности влияния основных параметров процесса очистки

сульфатсодержащих растворов (время, температура, концентрация SO_4^{2-} анионов) на сорбционную способность модифицированных форм природного шанканайского цеолита.

2. Установлено, что характер кривых поглощения сульфат-ионов определяется формой цеолитового сорбента. Сорбционные кривые SO_4^{2-} анионов в зависимости от времени и температуры кислотомодифицированным цеолитом имеют экстремальный характер соответственно с *min* при 45 мин и *max* при 50°C, а для хитозанмодифицированного сорбента и находятся в прямой зависимости от исследуемых факторов. Сорбционная кривая анионов SO_4^{2-} в зависимости от их концентрации во всем исследуемом интервале времени при очистке кислотомодифицированным цеолитом возрастает, а для хитозанмодифицированного сорбента выражается единой кривой с *max* в растворах с 5,5 % содержанием SO_4^{2-} ионов.

3. Показано, что сорбционная способность модифицированного хитозаном цеолита по отношению к SO_4^{2-} анионам ниже на 5-10% по сравнению с сорбционными свойствами кислотообработанного цеолита независимо от концентрации раствора. Модифицированные сорбенты на основе природного цеолита месторождения Шанканай могут применяться для очистки различных сред от анионов SO_4^{2-} .

Список использованной литературы

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Москва: Мир, 1976. 37 с.
2. Природные цеолиты / Материалы Советско-Болгарского симпозиума «Физико - химические свойства природных цеолитов». Тбилиси: Мециниереба, 1976. 90 с.
3. Челищев Н.Ф., Челищев Р.В. Использование природных цеолитов // Вест. с/х науки. 1978. №2. С. 126-131.
4. Александрова В.С., Зыкова О.П., Маркив Э.Я. Ионообменные свойства и ИК-спектры природного клиноптилолита модифицированного гидроксофосфатами титана // Журн. прикл. химии. 2004. № 1. С.32-35.
5. Арипов Э.А., Агзамходжаев А.А. Активные центры монтмориллонита. Ташкент: АН Уз ССР, 1983. 163с.
6. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 153с.
7. Przemysław K., Magdalena K., Bogusław B. Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites // Bioresource Tech. 2008. Vol.99, №13. P.5972-5976.
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка. 1975. 351 с.
9. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Успехи в области модифицирования Казахстанских цеолитов // Вестник КНУ. 2004. Сер. 3. Вып. 1. С. 51-57.
10. Челищев Н.Ф., Мартынова Н.С., Факина Л.К., Беренштейн Б.Г. Ионный обмен тяжелых металлов на клиноптилолите // Докл. АН СССР. 1974. Т. 27, № 5. С. 1140-1145
11. Liu Y. L., Hsu C. Y., Su Y. H., Lai J. Y. Chitosan-silica complex membranes from sulfonic acid functionalized silica nanoparticles for pervaporation dehydration of ethanol-water solutions // Biomacromolecules. 2005. Vol.6, №1. P.368-373.
12. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., 1978. 319 с.
13. Шачнева Е. Ю. Проблемы очистки воды от поверхностно-активных веществ // Геология, география и глобальная энергия. 2009. Т. 33, № 2. С. 106–111.

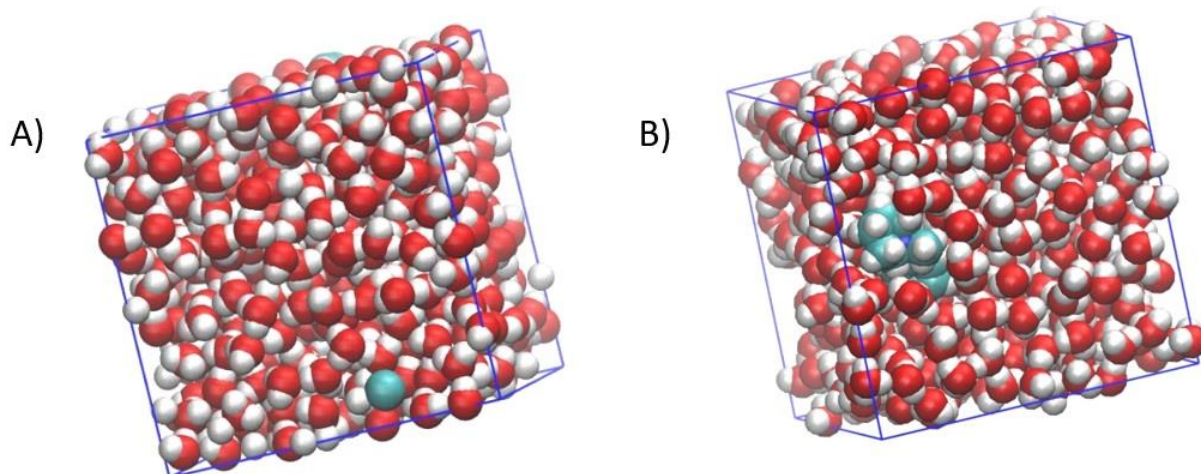
ИМИДАЗОЛИЙ МЕН АЗОТТЫ ЦИКЛОГЕКСАН НЕГІЗІНДЕГІ АНИОН АЛМАСУ МЕМБРАНАСЫ АРҚЫЛЫ ГИДРОКСИД ИОНДАРЫН ТАСЫМАЛДАУ БОЙЫНША ЕСЕПТІК ЖӘНЕ ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕР

Кәрібаев М., Ментбаева А., Ванг Я.

Қазақстан Нұр-Сұлтан, Назарбаев Университет,
Химиялық және материалдар инженериясы кафедрасы

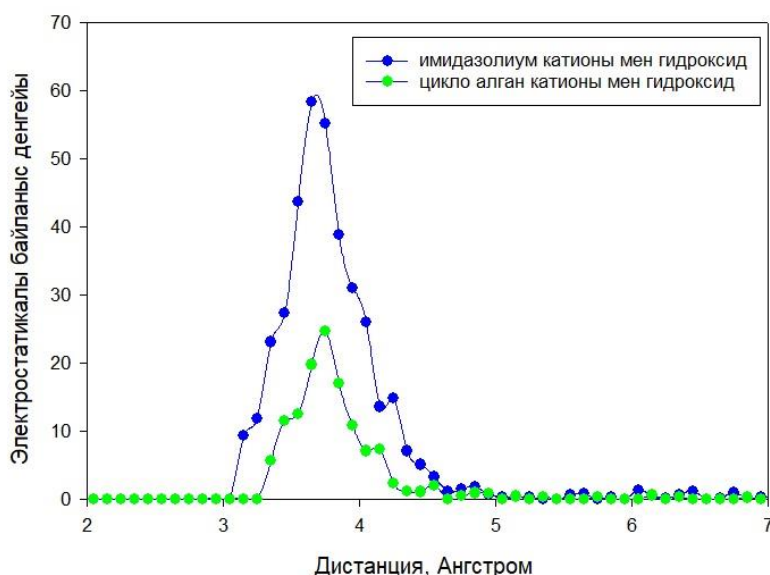
Қазіргі уақытта энергетика мәселесі инженерлердің шешімін қажет ететін бірінші мәселе болып табылады [1]. Осыған байланысты, күн энергиясы арзан және қолжетімділігі бар перспективті энергия көзі болып табылады. Бұл кезеңде күн энергиясын пайдаланудың екі әдісі бар. Біріншіден, біз күн энергиясын тікелей электр энергиясына айналдыра аламыз [2]. Екіншіден, біз суды бөлу процесі арқылы күн энергиясын сақтай аламыз. Күн энергиясы арқылы суды бөлу процесінде біз күн энергиясын сақтайтын сутегі отынын аламыз.

Сутегі отынын енгізуге байланысты бірнеше проблемалар бар, және олардың бірі сутегі отын элементтерінің (fuel cell) қымбатшылығына байланысты. Сутегі отынының элементінің (fuel cell) бес түрі бар және олардың бірі анион алмастырғыш мембраналық отын элементтері деп аталады. Бұл кезеңде анионалмасу мембранасы отын элементтерінің басқа түрлерімен салыстырғанда төмен бағаға ие [1-3]. Бұл жұмыста біз анион алмасу мембраналық отын элементтеріне тоқталамыз.



Сурет 1. А) имидазол, В) азотты гетероциклды алкан негізіне жасалған анионды мембрананың құрылымы

Анион алмасу мембраналары полимерлі омыртқа мен оған бекітілген аммоний топтарынан тұрады. Демек, бұл жұмыста біз имидазолий мен азот негізіндегі циклогексан негізіндегі анион алмасу мембраналарын 500 су молекулаларының қатысуымен классикалық толық атомды молекулалық динамика модельдеуімен зерттейміз. Гидроксид ионы мен 500 су молекуласының қатысуымен имидазолий мен азот негізіндегі циклогексан негізіндегі анион алмасу мембранасы үшін барлық атомдық молекулалық динамиканың классикалық модельдеу қорабы төмендегі суретте бейнеленген.



Сурет 2. Имидазол және азотты гетероциклды алкан негізінде жасалған анионды мембрананың гидроксид ионымен байланысы

Имидазолий катионы мен азотты циклоалкан катионының 500 су молекуласының қатысуымен гидроксид ионымен әрекеттесуіне арналған радиалды таралу профилі. Нәтижесінде имидазолий катионы да, азот негізіндегі циклоалкан катионы негізіндегі анион алмасу мембраналары да сольвация жағдайында жұмыс істейтіні анықталды. Алайда, имидазолий негізіндегі Анион алмасу мембранасы азотты циклоалкан катионына негізделген Анион алмасу мембраналарына қарағанда жоғары электростатикалық әсерлесуге ие. Бұл жұмыс бізге болашақта химиялық тұрақты «Анион алмасу мембранасын» рационалды жобалауға көмектеседі.

Ғылыми зерттеу AP09057868 “Сілтілі отын элементтеріне арналған полимерлер негізіндегі жоғары тиімді анион алмасу мембраналары” жобасы БҒМ қаржыландырған.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Alkhareef H. Materials technology of fuel cells / 2017. Vol. 1.
2. Dekel D.R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells // J. Power Sources. 2018. Vol. 375. P. 158–169. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.117>.
3. Varcoe J.R. et al. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems // Energy Environ. Sci. 2014. Vol. 7, No 10. P. 3135–3191.

К ВОПРОСУ О МОДИФИЦИРОВАНИИ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ КАЗАХСТАНА

Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю.

Казахстан, г. Алматы, АО «Институт металлургии и обогащения»

Активное сотрудничество ученых Института металлургии и обогащения и Института химических наук им. Бектурова берет свое начало в двухтысячных годах, когда впервые сотрудниками ИМиО были опробованы сорбенты для извлечения благородных металлов, синтезированные в Институте химии.

Новый виток сотрудничества наметился позже, в 2018 году. Ученые ИМиО поставили перед собой задачу получить модифицированные сорбенты на базе природных минералов Казахстана для сорбции урана. Учитывая огромный вклад академика Ергожина Е.Е. в исследование синтеза модифицированных сорбентов, сотрудники ИМиО не могли обойти вниманием его многогранные труды.

Известно, что Казахстан занимает лидирующие позиции в производстве урана. При гидрометаллургической переработке урансодержащего сырья образуется значительное количество жидких техногенных отходов – сбросных растворов, требующих утилизации. Одним из наиболее эффективных приемов очистки загрязненных радионуклидами жидких объектов является использование сорбционных методов. Применение синтетических сорбентов не всегда оправдано ввиду их высокой стоимости, а природных – ввиду низкой сорбционной емкости. Получение модифицированных ионообменных материалов на основе их сочетания является актуальной проблемой атомной промышленности.

В процессе модификации происходит увеличение удельной поверхности и пористости сорбента. Среди способов модифицирования следует отметить изоморфное замещение Si и Al на Be и т.д.; прямой синтез различных катионных форм цеолитов; окклюзия различных солей при гидротермальной обработке с применением насыщенных растворов; ионный обмен с вариацией заселения различных структурных центров, в частности, получение поликатионных форм цеолитов и цеолитов с катионами-комплексобразователями и др.

Разработкой способов модифицирования природных сорбентов, которые предназначены для использования в разных отраслях промышленности, посвящено много научно-технической литературы [1-7]. В последнее время большое внимание в исследовательской практике уделяется разработке способов модифицирования природных сорбентов с созданием нового типа сорбционно-активных материалов – так называемых полусинтетических сорбентов [4-6]. Полусинтетические сорбенты представляют собой композиционные материалы, приготовленные из природного минерального сырья путем их хемосорбционного модифицирования органическими или неорганическими соединениями, осаждением на них простых или сложных оксидов или другой обработкой [7]. В результате получают сорбенты, отличающиеся от исходного минерала природой поверхности и пористостью структуры и сочетающие в себе полезные свойства исходного минерала и синтетических сорбентов.

Следует отметить, что общим недостатком описанных методов является сложность в исполнении, высокая себестоимость и использование дефицитных реагентов. Поэтому в современных экономических условиях разработка эффективных и недорогих методов очистки с использованием дешевого местного сырья остается актуальной.

Следует отметить, что определенный массив накопленных знаний, представленных в научной литературе, позволяет сделать вывод, что алюмосиликатное и угольно-минеральное сырье, как сорбенты, приобрело в последнее время большое значение в научных исследованиях и практике.

Специфичность структуры цеолита и шунгита, и как следствие - их свойств, делает их привлекательными и перспективными материалами в процессах сорбции, вместе с тем, низкая сорбционная емкость является препятствием их широкого применения. В этой связи

на первый план выходит задача улучшения сорбционных свойств природных ионообменных материалов путем модификации.

В качестве исходного сырья нами в ходе исследований использовались ранее не изученный цеолит месторождения Космурун и шунгит месторождения Коксу.

Отличительной особенностью цеолита является тот факт, что он относится к цеолиту кальциевого типа, не характерному для исследованного цеолитового сырья Казахстана, отличается структурными особенностями, присущими клиноптилолиту кальциевого типа.

Физико-химические исследования показали, что цеолит содержит в своем составе кроме клиноптилолита, также кварц, альбит, *диопсид*, гематит, ломонтит, эринит. В некоторых пробах встречаются кальцит, гейландит, анальцит. Шунгит месторождения Коксу состоит из кварца, сидерита, мусковита, альбита и клинохлора.

Как известно, сорбционная емкость исходных природных сорбентов достаточно мала. Так, например, нами установлено, что сорбционная емкость цеолита по урану при сорбции из продуктивных растворов равняется 0,0590 - 0,0605 мгU/г сорбента. В связи с этим перспективность широкого использования природных сорбентов и, в частности, цеолитов в различных отраслях промышленности в значительной степени предопределяется возможностями их модифицирования. Модификация, как правило, влечет за собой фазовые, а иногда и структурные изменения природных сорбентов.

Так фазовые изменения наблюдаются при обработке природных сорбентов химическими реагентами: кислотами, щелочами и солями. Данные изменения не столь кардинальные, как в указанных выше способах, однако они положительно влияют на сорбционную емкость сорбентов [8,9]. Этот прием скорее следует отнести к их активации, нежели к модифицированию. Использование для активации цеолита таких реагентов, как HCl, NaOH, NH₄Cl показало, что наибольшая степень декатионирования и деалюминирования достигнута при активации цеолита соляной кислотой. При кислотной активации процессы декатионирования и деалюминирования протекают одновременно. Об этом свидетельствуют повышение содержания кремнезема с одновременным уменьшением содержания оксида алюминия.

Наблюдаемое при этом повышение силикатного модуля (мольное соотношение SiO₂/Al₂O₃) указывает на фазовые превращения. Согласно исследованиям автора [10] повышение силикатного модуля указывает на появление активных центров, которые, по его мнению, могут способствовать повышению сорбционной емкости цеолита.

Физико-химические исследования шунгитовых пород позволяют выявить предпосылки использования их в качестве сорбентов, а детальное исследование сорбционной емкости – наметить пути ее повышения. Из литературных источников известно [11], что одним из способов увеличения сорбционной емкости шунгита является его обогащение. Нами были предложены и опробованы три варианта технологии обогащения шунгита. Наиболее перспективным оказался способ, представленный на рисунке 1. В исходное сырье – шунгит месторождения Коксу, добавляли жидкое стекло для депрессии минералов пустой породы. Использовали следующие реагенты: в качестве собирателя – керосин, в качестве вспенивателя – Т-80.

В процессе флотации изменяется исходный состав шунгита, в частности, увеличивается содержание углерода в 1,5 раза.

Исследования БЭТ [12] показали, что в процессе активации шунгита, удельная поверхность увеличивается, а средний диаметр пор уменьшается (таблица 1), что способствует увеличению сорбционной емкости. При этом после активации удельная поверхность шунгита возрастает 1,4 раза. Аналогичные изменения претерпевает и цеолит.



Рисунок 1. Схема флотации шунгита

Таблица 1. Свойства шунгита месторождения Коксу

Наименование	Удельная поверхность S _{БЭТ} , м ²	Истинный объем пор Σ _{ист} , мл/г	Средний диаметр пор D _{ср} , Å	Механическая Прочность, кгс/см ²
Шунгит месторождения Коксу (после флотации)	48,3	0,0602	33,7851	38 - 43

К более сложным методам модифицирования относятся получение, например, комплексобразующих модифицированных сорбентов с различными функциональными группами и закрепление функциональных групп на природных полимерных матрицах и волокнистых материалах, а также импрегнирование и получение композитов на основе различных носителей.

Введение в структуру сорбента дополнительных функциональных групп приведет к формированию новых адсорбционных центров, увеличив сорбционную емкость и избирательность сорбента. Правильно подобрав способ модификации, можно сохранить жесткий каркас минерала и придать ему новые качества и свойства, сделав их селективными по отношению к урану.

В ходе исследований нами были разработаны и опробованы физические и химические способы модифицирования природных минералов.

Ультразвуковая активация – один из современных способов ускорения протекания различных химических процессов. Анализ литературных данных показывает, что ультразвуковая обработка сорбентов в жидкой среде способствует возникновению кавитации, которая является одной из главных причин ускорения физико-химических процессов, что приводит к интенсификации сорбционного извлечения компонентов из жидкой среды. Однако в ряде случаев воздействие ультразвука на сорбент может являться одной из причин, снижающих его механическую прочность, особенно природных сорбентов. В этой связи предложено воздействовать не на сорбенты, а на жидкую среду (химические реагенты) с последующей активацией ими природных материалов.

Химические методы модифицирования включали обработку природных минералов органическими экстрагентами, фосфорной кислотой в сочетании с полиакриламидом по методу получения «твердофазных экстрагентов», а также синтез органоминералов на основе природных сорбентов и органических композиций. Органические композиции формировали на основе диметилформамида (ДМФА), глицидилметаакрилата (ГМА) и раствора оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислоты в присутствии катализатора - 0,02% перекиси

бензоила (ПБ). Все три варианта хорошо зарекомендовали себя при испытаниях сорбцией урана из продуктивных растворов, однако учитывая, что третий вариант более трудоемкий по сравнению с двумя первыми, а также в Казахстане отсутствует собственное производство полимерных материалов, дальнейшие исследования были сосредоточены на изучении сорбентов, модифицированных двумя первыми способами. Данные сорбенты были исследованы ИК-спектроскопическим методом.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры цеолита, модифицированного смесью Ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, трибутилфосфата и керосина.

В пробе образца присутствуют спектры плагиоклаза типа альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ – 762, 747, 726, 647, 590, 528, 465 cm^{-1} . Возможно, присутствуют: гейландит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ – 3428, 1032, 523, 465 cm^{-1} , ломонтит $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ – 3572, 1032, 762, 523 cm^{-1} , филипсит К, $\text{Ca}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 3428, 1639, 1032, 590 cm^{-1} , кварц $\alpha\text{-SiO}_2$ – 696, 465 cm^{-1} , кальцит CaCO_3 – 1797, 1428, 878, 714 cm^{-1} [13], ди-2 этилгексил фосфорная кислота ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4$) – 2960, 2931, 2874, 2861, 1461, 1384 cm^{-1} и трибутилфосфат ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{PO}_4$) – 2960, 2874, 1461, 1384 cm^{-1} [14].

На рисунке 3 приведены ИК-спектры шунгита модифицированного смесью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, трибутилфосфата и керосина.

В пробе образца присутствуют кварц SiO_2 – 1165, 1080, 798, 778, 694, 513, 463 cm^{-1} [31], кальцит CaCO_3 – 1796, 1420, 875, 712 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$ – 3438 cm^{-1} , $\delta(\text{OH})$ – 1637 cm^{-1} , [13,15,16] Возможно, присутствуют: мусковит $\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2]\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ – 1030 cm^{-1} [13], группа $[\text{SO}_4]^{2-}$ – 624, 601 cm^{-1} , ди-2 этилгексилфосфорная кислота ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{PO}_4$) – 2960, 2930, 2873, 2860, 1030, 601 cm^{-1} , трибутилфосфат ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{PO}_4$) – 2960, 2873 cm^{-1} [14].

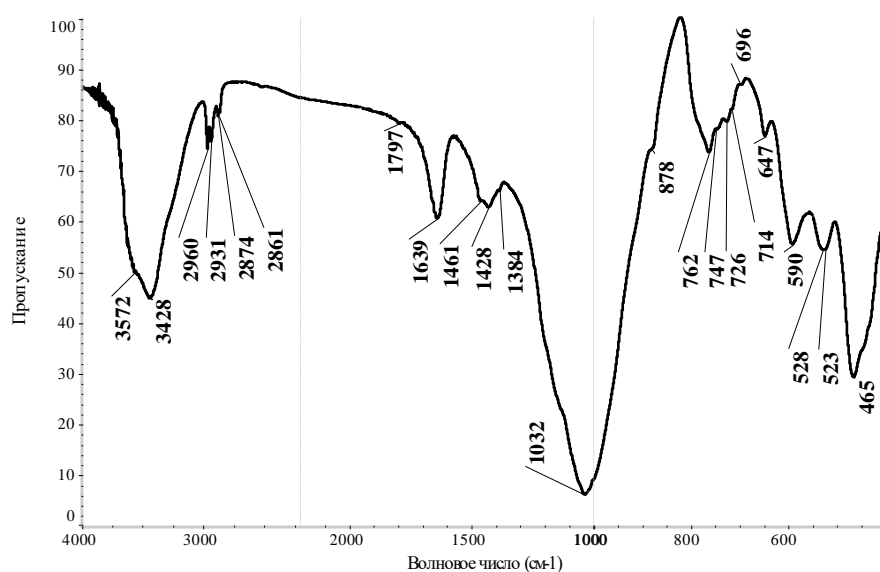


Рисунок 2. ИК-спектр цеолита, модифицированного смесью Ди-2 этилгексилфосфорной кислоты, трибутилфосфата и керосина

На рисунке 4 представлены ИК-спектры шунгита модифицированного смесью фосфорной кислоты и полиакриламида. В пробе образца присутствуют кварц SiO_2 – 798, 779, 694, 469 cm^{-1} , кальцит CaCO_3 – 1794, 1425, 875, 713 cm^{-1} , кальций фосфорнокислый двухзамещенный, дигидрат (брушит) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 3539, 3488, 3308, 3161, 1649, 1202, 1139, 1121, 1073, 1004, 987, 875, 798, 661, 577, 528 cm^{-1} [17]. Полоса при волновом числе 1578 cm^{-1} попадает в область проявления колебаний полиакриламида [18].

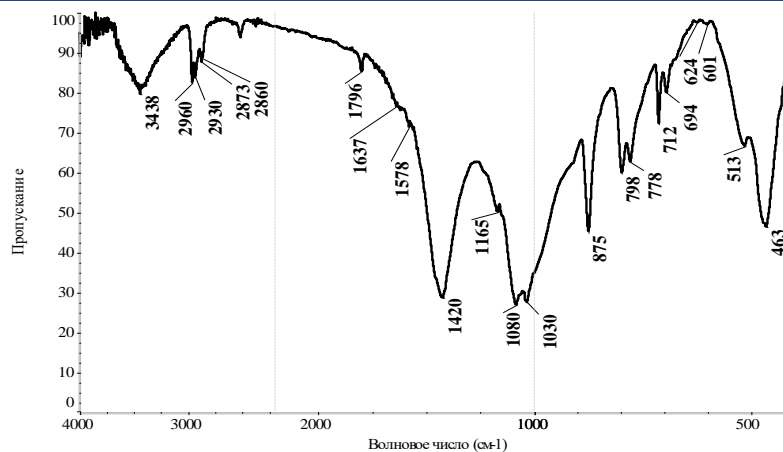


Рисунок 3. ИК-спектр шунгита после флотации модифицированного смесью Ди-2 этилгексилфосфорной кислоты, трибутилфосфата и керосина

При модификации цеолита смесью ортофосфорной кислоты и полиакриламида в матрице образца новых соединений не образуется. К имеющимся минералам (рисунок 2) добавляется, аналогично шунгиту, полоса при волновом числе 1578 см^{-1} , попадающая в область проявления колебаний полиакриламида.

Из представленных рисунков следует, что при модифицировании цеолита и шунгита смесью ди-2 этилгексилфосфорной кислоты, трибутилфосфата и керосина получаем сорбенты с закрепленными функциональными группами на поверхности полимерной матрицы. Сорбция урана, в этом случае, будет сопровождаться комплексообразующими соединениями. Этот способ позволяет использовать для синтеза известные экстрагенты в сравнительно небольших количествах. Получаемые таким способом комплексообразующие сорбенты - «твердофазные экстрагенты» - характеризуются хорошими сорбционными свойствами.

При модифицировании природных сорбентов смесью ортофосфорной кислоты и полиакриламида, на примере шунгита, в результате взаимодействия матрицы с модификаторами образуются новые соединения, в частности, соединения кальция взаимодействуют с ортофосфорной кислотой с образованием двухзамещенного фосфорнокислого кальция. Кроме того, можно предположить, что при модифицировании природных сорбентов данной смесью, на поверхности матрицы образуется гелеобразная пленка из полиакриламида, которая способствует увеличению сорбционной емкости сорбентов.

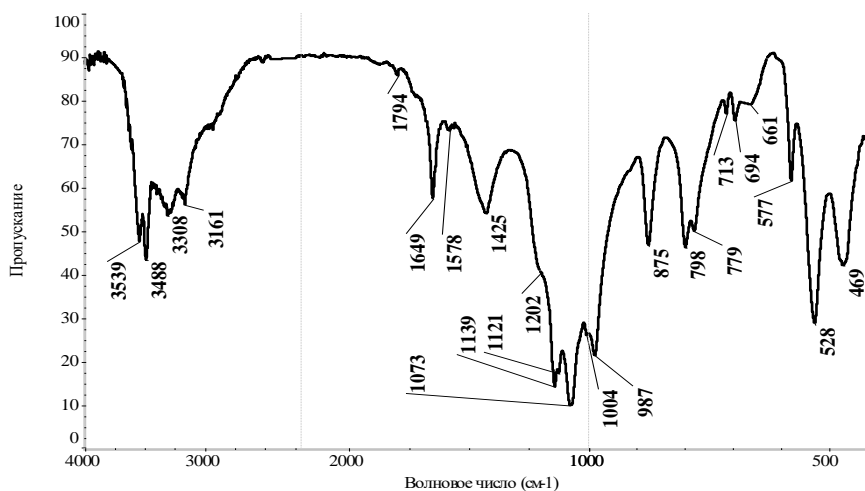


Рисунок 4. ИК-спектр шунгита после флотации модифицированного смесью фосфорной кислоты и полиакриламида

Таким образом, из полученных данных следует, что механизм образования модифицированных сорбентов на базе матрицы цеолита и шунгита смесью экстрагентов ди-2 этилгексилфосфорной кислоты, трибутилфосфата и керосина и смесью фосфорной кислоты и полиакриламида имеет разную природу.

В ходе исследований также была определена механическая прочность модифицированных разными способами сорбентов в сопоставлении с исходными ионообменными материалами [19].

Механическая прочность материала характеризуется способностью сопротивляться различным внешним механическим воздействиям. Механическая прочность материала характеризуется пределами прочности: 1) при сжатии; 2) при растяжении; 3) при изгибе и 4) прочность на истирание. Мы исследовали прочность природных сорбентов на сжатие.

Для определения прочности модифицированных сорбентов в сравнении с исходными использовали универсальную напольную испытательную машину AutographAG-X 100 kN, фирмы «ShimadzuGmbH», Япония.

С целью определения влияния активаторов на механическую прочность были изготовлены прессованные брикеты из предварительно модифицированных сорбентов. Прессованные брикеты изготовили при помощи гидравлического прессы ПСУ-10, предназначенного для статических испытаний стандартных образцов стройматериалов на сжатие.

Было проведено 2 серии опытов. В первой - пробы прессовали при нагрузке 200 кг/дм³, в качестве связующего использовали воду, получили брикеты в форме цилиндра (r=8, h=16), которые тщательно высушили и вели сжатие до первой трещины. Скорость сжатия 0,1 мм/сек.

Во второй- пробы прессовали при 300 кг/дм³, в качестве связующего использовали жидкое стекло, исследования вели аналогично предыдущему.

Полученные результаты представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Влияние модификатора на механическую прочность природных сорбентов (связующее - вода)

	Н ₃ РО ₄ +ПАА		Ди2+ТБФ+керосин		Исходный	
	Н	МПа	Н	МПа	Н	МПа
Цеолит	834,624	3,81038	133,260	0,60838	573,476	2,68199
Шунгит	2254,25	10,2915	275,103	1,24104	308,259	1,40732

Таблица 3. Влияние модификаторов на механическую прочность природных сорбентов (связующее – жидкое стекло)

	Н ₃ РО ₄ +ПАА		Ди2+ТБФ+керосин		Исходный	
	Н	МПа	Н	МПа	Н	МПа
Цеолит	6443,26	30,5020	2143,67	9,90494	1303,88	6,02464
Шунгит	7797,23	36,4655	966,485	4,41238	6274,54	28,9919

В таблицах приведены данные, которые показывают влияние модификаторов и связующего реагента на механическую прочность природных сорбентов. На основании проведенных исследований, можно сделать вывод, что способность сопротивления к внешним механическим воздействиям (в нашем случае к сжатию) при обработке цеолита и шунгита ортофосфорной кислотой и полиакриламидом существенно возрастает, а в случае с применением смеси экстрагентов в керосине керосином – снижается. Кроме того, использование жидкого стекла в виде связующего увеличивает механическую прочность.

Из литературных источников известно, что основные сведения о сорбционных свойствах природных материалов и характере сорбции определенных веществ могут быть получены из изотерм адсорбции Ленгмюра, характеризующих зависимость сорбционной

способности от концентрации сорбируемого компонента при постоянной температуре, т.е. при изучении кинетики поверхностных реакций удобнее рассматривать изотерму как функцию концентрации [20, 21].

Теория изотермы адсорбции Ленгмюра предусматривает модель однослойной адсорбции на однородной поверхности, в которой можно пренебречь силами притяжения между молекулами адсорбата и их подвижностью вдоль поверхности. Изотерма адсорбции Ленгмюра относится к идеальному случаю однородной твердой поверхности при малых ее заполнениях без диссоциации молекул, что характерно для малых концентраций адсорбируемых компонентов. С увеличением концентрации от идеального случая для описания адсорбции применяют уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха. В наших исследованиях использовались продуктивные растворы, концентрация урана в которых не превышала 43,6 мг/дм³ в этой связи мы ограничились построением изотермы Ленгмюра.

В ходе исследований выявлен главный показатель активности адсорбентов – статистическая обменная адсорбционная емкость SE, которая была рассчитана по формуле, мг/г:

$$SE = \frac{C_0 - C}{m} * V_{p-pa}, \quad (1)$$

где C_0 , C – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе, мг/л; m – масса сорбента, г; V_{p-pa} – объем раствора, дм³.

Для описания изотермы адсорбции использовали уравнение Ленгмюра:

$$SE = \frac{SE_{max} K_L C}{1 + K_L C}, \quad (2)$$

где SE_{max} – максимальная (предельная) адсорбционная емкость, мг/г; K_L – адсорбционный коэффициент (обратная величина константы равновесия), дм³/мг; C – равновесная концентрация адсорбата (ионы металлов) в растворе, мг/дм³.

После преобразования уравнение (2) может быть приведено к линейному виду:

$$\frac{C}{SE} = \frac{1}{SE_{max}} C + \frac{1}{SE_{max} K_L} \quad (3)$$

Полученные равновесные данные адсорбции были приведены к линейно преобразованному уравнению Ленгмюра, которое графически отражено на рисунке 5 и описывается прямой линией. Исходя из уравнения (3) рассчитаны значения K_L для концентрации урана 10,1, 19,4 и 38,9 мг/дм³, которые равны соответственно 0,0298, 0,0415 и 0,216. Учитывая, что константа Ленгмюра является величиной, обратной константе скорости реакции, из полученных данных следует, что с увеличением концентрации урана скорость реакции снижается.

Известно, что сорбция урана и примесных элементов в значительной степени зависит от начальной их концентрации в растворе. В таблице 4 приведены значения сорбционной емкости для цеолита, модифицированного Ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и трибутилфосфатом, растворитель – керосин. На основании полученных результатов возможно предположить, что имеющиеся на поверхности сорбента активные центры полностью не заполнены, т.е. максимальная сорбционная емкость модифицированного цеолита не достигнута, имеется резерв.

Таблица 4. Значения сорбционной емкости модифицированного цеолита по урану

Показатель сорбции урана модифицированным цеолитом	Значение показателей сорбции при концентрации урана в растворе, мг/дм ³			
	10,1	19,4	38,9	43,6
Сорбционная емкость, мг/г	0,0504	0,0969	0,1943	0,2174

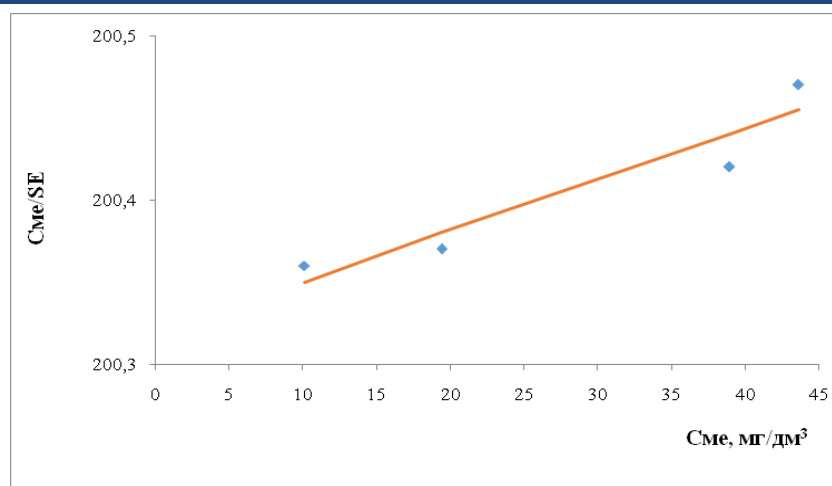


Рисунок 5. Изотерма Ленгмюра адсорбции ионов урана модифицированным цеолитом

На основании анализа проведенных исследований и полученных результатов были определены оптимальные условия сорбции урана из имитата ЖРО- жидких радиоактивных отходов. Кинетические зависимости сорбции урана в статическом режиме из имитата ЖРО (концентрация урана 8-10 мг/л) показали, что модифицированными сорбентами возможно извлечь уран более, чем на 90 % уже в первые 45-50 минут.

В настоящее время работа в этом направлении продолжается. С целью снижения себестоимости модифицированных сорбентов проводятся исследования возможности использования в качестве модификаторов техногенного сырья.

Список использованных источников

1. Берошвили М.Г., Хананашвили Л.М., Цома Я.И. и др. Силилирование природных цеолитов различными силилирующими реагентами // Тезисы докл. Всерос. конф. Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение, посвящ. 95-летию академика Андрианова К.А. Москва, 2000. 124 с.
2. Ли Джонь Ква, Пономарева О.А., Сеницына О.А. и др. Модифицирование высококремнистых цеолитов тетраэтоксисиланом и его влияние на физико-химические и каталитические свойства // Кинетика и катализ. 1989. №6. С. 1461 - 1467.
3. Shao J., Lia S., Wu S., Meng Z. Structure of ceolites, modified by silicon-organic compounds // J.Catal. 1994. Vol 15. P. 457-462.
4. Lixi Chen, Ying Wang, Xiangyang Yuan, YiRen Ning, Liu Lihua, Yuan Wen Feng. Highly selective extraction of uranium from nitric acid medium with phosphine oxide functionalized pillar arenes in room temperature ionic liquid // Separation and Purification Technology. 2018. Vol. 192 (9). P. 152-159.
5. James T.M., Mark D.O., Richard I.F., Neilish S., Karin S., Clint A. Sh. Polyamine functionalised ion exchange resins: Synthesis, characterisation and uranyl uptake // Chemical Engineering Journal. 2018. Vol. 334(15). P. 1361-1370.
6. Rorie Gilligan, Aleksandar N. Nikolosk. The extraction of uranium from brannerite – A literature review // Minerals Engineering. 2015. Vol.71. P. 34-48.
7. Nur Nadiatul Hidayah, Sumaiya Zainal Abidin. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review // Minerals Engineering. 2017. Vol. 112. P. 103-113.
8. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Мартынова Н.С. Сравнительное изучение различных катионных форм клиноптилолита // Изв. АН СССР. Неорг. Материалы, 1975. Т. 11, №4. С. 172-177.
9. Цицишвили Г.В., Андрионикашвили Т.Г., Киров Г.Н. Природные цеолиты. М.: Химия, 1985. 224 с.

10. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полуфункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. Алматы, 2007. 373 с.
11. Ефремов С.А. Технология производства углерод-минеральных материалов на основе шунгитовых пород: Дисс. докт.: 05.17.01 – Технология неорганических веществ (химические науки). Д 53.18.01. Алматы, 2010.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: «Мир», 1970, 408 с.
13. Moenke H., Mineralspektren, Acad. Verlag, Berlin, 1962, 394 S.
14. HR Aldrich FT-IR Collection Edition II (18454 spectra) Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008.
15. HR Minerals (600 spectra). Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008
16. Накамото К. «Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений»: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 412 с.
17. Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д., Баранникова Т.И., Никанович М.В. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981. 248 с.
18. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1977 г. 592 с.
19. Кенжалиев Б.К., Суркова Т.Ю., Беркинбаева А.Н., Досымбаева З.Д., Чукманова М.Т., Абдикерим Б.Е. Исследование цеолитов северного Казахстана // Матер. XXIV Межд. научно-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». г. Екатеринбург, 9-12 апреля 2019 г. С. 132-137.
20. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568с.
21. Шалимов А.С., Ковалевский В.В., Обрезков О.Н., Ярославцев О.Б. Сорбционные свойства шунгита // Неорг. матер. 2004. Т.40, №4. С.430-434.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЗОЛОТА И СОПУТСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЦИАНИДНЫХ РАСТВОРОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

¹Ковригина Т.В., ²Бегенова Б.Е., ¹Ергожин Е.Е.

Республика Казахстан,

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

г. Петропавловск, ²Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева

e-mail: kovriginat@mail.ru

В настоящее время достигнуты значительные успехи в области полимерной химии: разработаны, внедрены в производство технологии синтеза различных ионообменников, которые успешно используются для решения ряда важных задач. Развитие науки и техники требует дальнейшего усовершенствования и расширения областей их практического применения, так как именно ионный обмен является более прогрессивным, совершенным и высокоэффективным технологическим процессом, способствующим решению целого комплекса актуальных на сегодняшний день задач [1-3]. Интенсивное развитие химии высокомолекулярных соединений привело к созданию разнообразных по строению и свойствам химически активных ионообменных полимеров.

Вопросам создания селективных сорбентов в последние годы уделяется особое внимание в связи с необходимостью извлечения определенного вида ионов металлов из сложных по составу производственных растворов. Избирательность ионообменников, по отношению к отдельным видам ионов, достигается введением заданного количества функциональных групп в макромолекулу полимера [4-6].

Важной проблемой в создании конкурентоспособной технологии является разработка доступных и перспективных методов синтеза ионообменников с заданными физико-химическими и сорбционными свойствами и путей их практического применения. Изучение взаимосвязи формы нахождения цианидных комплексов металлов, сорбционной способности ионита и относительной силы связи сорбируемых ионов с функциональными группами сорбента становится наиболее актуальным.

В связи с этим нами разработаны пути синтеза доступных ионитов, создание которых в 2-3 раза дешевле стоимости известных бифункциональных анионитов на основе стирола с дивинилбензолом и изучены их сорбционные характеристики по ионам золота и сопутствующих металлов [7].

Цель данной работы – исследование закономерностей извлечения ионов золота и примесных металлов из модельных и промышленных растворов, а также выявление наиболее эффективного сорбента из ряда новых полученных образцов.

Экспериментально-методическая часть

В качестве исходных мономеров использовали диглицидиловые эфиры резорцина (ДГЭР), гидрохинона (ДГЭГ), диоксифенилпропана (ДГЭДДФП), олигомеры эпихлоргидрина (ОЭХГ), аллилбромид (АБ) и алилхлорид (АХ).

Конденсацией ДГЭР или ДГЭГ с полиэтиленимином (ПЭИ) синтезировали иониты серии Ионал – 1. Взаимодействием ОЭХГ с ПЭИ – Ионал – 1А, на основе ДГЭР и ПЭИ в присутствии АБ или АХ – Ионал – 3, ДГЭР, ДГЭГ или ДГЭДДФП с поли-2-метил-5-винилпирридином (ПМВП) в присутствии АБ или АХ – Ионал – 5, 5А, 7, 10 при различных соотношениях и условиях проведения реакции. Ионал – 13 синтезировали взаимодействием аллилглицидилового эфира (АГЭ) с ПМВП в присутствии инициатора – пероксида водорода. Предварительную обработку и определение основных физико-химических свойств полученных ионообменников осуществляли по стандартным методикам [8].

Сорбцию ионов золота и сопутствующих металлов проводили из модельных и технологических цианиднощелочных растворов кучного выщелачивания Васильковского ГОК.

Результаты и обсуждение

Для выяснения сорбционных и кинетических характеристик синтезированных сорбентов и их сродства к ионам золота и примесных металлов использовали продуктивные цианисто-щелочные растворы, полученные переработкой сульфидных руд Васильковского горно-обогатительного

комбината (табл.1).

Таблица 1. Состав исходного цианисто-щелочного золотосодержащего раствора

Концентрация ионов, мг/л					
Au	Cu	Zn	Fe	Co	Ni
1,88	29,6	1,66	3,14	0,3	0,17

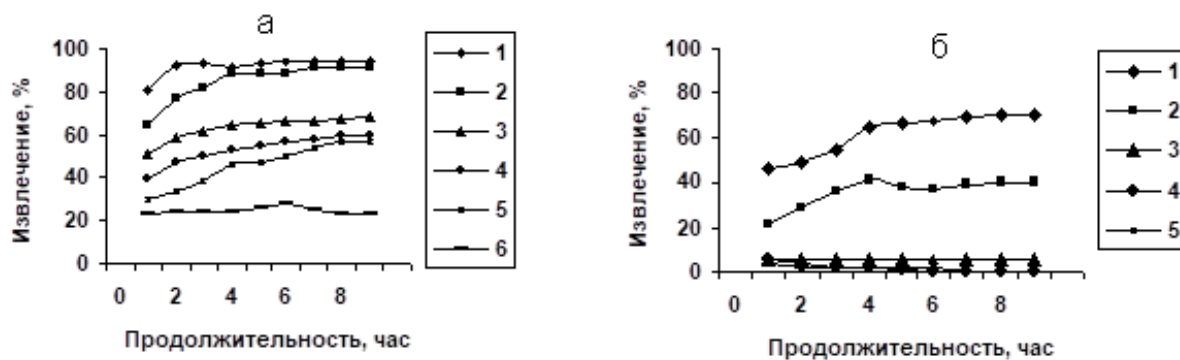
Основные показатели, определяющие сорбционные свойства (обменная емкость и селективность, время установления равновесия и десорбционные кривые) получены в процессе ионообменного извлечения ионов золота анионитом АМ-2Б из обогащенных растворов в статическом и динамическом режимах. Полиэлектролиты серии «Ионал» способны, в отличие от анионита АМ-2Б, извлекать ионы металлов из растворов с пониженной концентрацией ионов золота. Установлено, что Ионал – 1 и Ионал – 3 обладают повышенным сродством к аниону цианидного комплекса цинка, оказывающего наибольшее депрессирующее влияние на сорбционную способность ионов золота. Указанные сорбенты проявляют повышенное сродство по отношению к анионам цианидных комплексов и других примесных металлов (Cu, Ni, Co, Fe), благодаря чему достигается высокоэффективная очистка технологических растворов кучного выщелачивания от многих компонентов. Наибольшую сорбционную способность все аниониты проявляют к ионам цинка. Исследования показывают, что лучшие показатели поглотительной способности проявляют полиэлектролиты типа Ионал – 1(1А) и 5(5А). Они извлекают ионы Cu, Ni, Co практически до следов, Zn до 78%, Fe – до 84 %.

В результате проведенных исследований, по сорбции ионов золота из неочищенных цианистых растворов кучного выщелачивания установлено (табл.2), что сорбенты содержащие пиридиновые группы (Ионал – 5, 7, 10, 13) проявляют повышенную поглотительную способность по отношению к ионам благородного металла. Так Ионал – 10 за 1 час контакта способен сорбировать 51%, а за 8 часов – 67,5 % ионов золота (рис.1 а). Однако он вместе с ионами золота извлекает в больших количествах ионы примесных металлов, в частности, цинка (до 94%), никеля (до 94%), меди (до 60 %), кобальта (до 56,6 %) и железа (до 24,5 %). Таким образом, данный полиэлектролит не проявляет селективности к ионам золота, хотя и обладает по ним значительной емкостью.

Таблица 2. Извлечение ионов золота из неочищенных промышленных цианистых растворов кучного выщелачивания (Т : Ж – 1 : 500, τ – 1 ч)

Ионит	СОЕ _{НСl} / СОЕ _{NaCl} , мг- экв/г	Степень извлечения ионов, %					
		Au	Cu	Zn	Co	Ni	Fe
Ионал – 13	4,6 / 1,2	21,2	3,6	70,5	0	5,9	5,4
Ионал – 10	3,5 / 0,7	51,0	39,6	80,7	30,0	64,7	23,5
АМ – 2Б	3,5 / 1,5	52,6	19,3	33,3	–	–	–

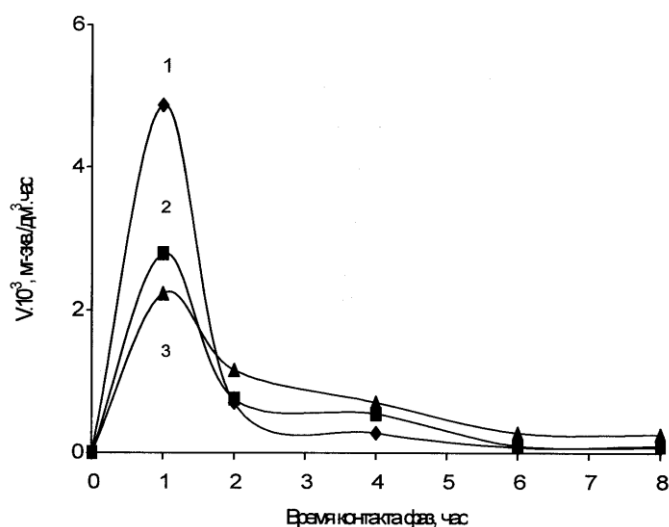
Ионал – 13 синтезировали с учетом роста селективности по ионам золота. Из рис.1 б видно, что данный полиэлектролит хотя и сорбирует ионы цинка в больших количествах (до 70,5%), а ионы золота в меньших (до 40,4%), но все остальные примесные компоненты практически не извлекает. Найдено, что степень сорбции ионов кобальта, никеля, железа и меди составляет 0, 5,9, 5,4 и 3,6% соответственно. Промышленный российский бифункциональный анионит АМ-2Б в этих же условиях (τ - 1 ч) извлекает 52,6 % ионов золота.



а – Ионал – 10, б – Ионал – 13
 1 – Zn, 2 – Ni, 3 – Au, 4 – Cu, 5 – Co, 6 – Fe (а)
 1 – Zn, 2 – Au, 3 – Ni, 4 – Fe, 5 – Cu (б)

Рисунок 1. Зависимость поглотительной способности анионитов от продолжительности сорбции

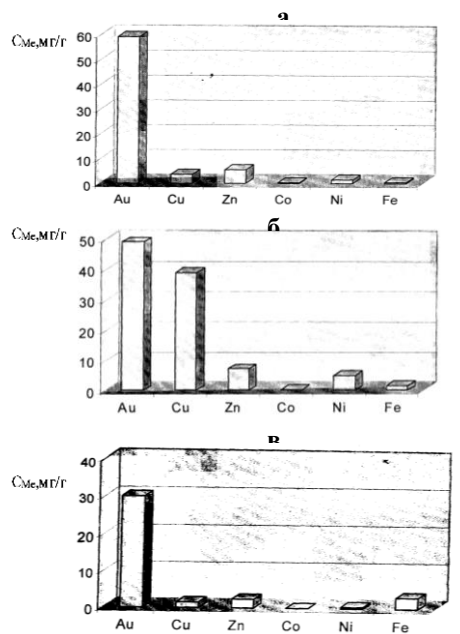
На рис.2 представлены кинетические кривые сорбции комплексных анионов золота ионитами различной структуры. Видно, что синтезированные сорбенты обладают лучшими кинетическими характеристиками, чем анионит АМ-2Б. В частности, по скорости извлечения ионов золота Ионал – 10 и Ионал – 13 в 2,2 и 1,3 раза превосходит АМ-2Б соответственно.



1 – Ионал – 10; 2 – Ионал – 13; 3 – АМ-2Б

Рисунок 2. Кинетические кривые сорбции ионов золота анионитами различной структуры

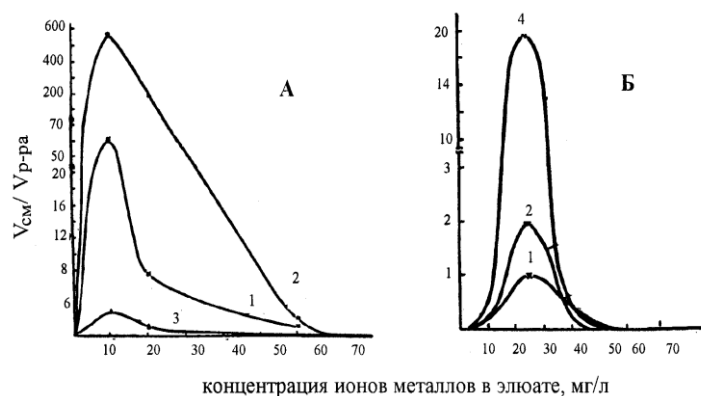
На рис. 3 представлены экспериментальные данные по сравнительной сорбции. Видно, что полученные ионообменники обладают меньшей обменной емкостью по ионам золота, но, тем не менее, являются к ним более селективными, что позволит использовать их в качестве высокопроницаемых сорбентов по ионам благородного металла.



а – промышленный анионит АМ-2Б; б – Ионал 7; в – Ионал 13

Рисунок 3. Сравнительная сорбция ионов золота и примесных металлов анионитами различной структуры

Для исследования элюирования примесных компонентов в статическом и динамическом режимах из насыщенного в технологических растворах кучного выщелачивания ионита использовали растворы 3 % H_2SO_4 (элюент 1) и 4 % $NaOH$ (элюент 2). Установлено, что при этом в динамическом режиме степень выделения ионов примесных металлов составляет, %: Zn – 99,5, Cu – 89,8-93,5, Fe – 85,0-90,0, Ni, Co – 91,3-98,0. О полноте десорбции и эффективности выбранных элюентов можно судить по крутизне кривых элюирования, полученных при минимальном объемном соотношении насыщенного полиэлектrolита и элюентов (рис.4). По виду кривых и узкой полосе элюирования, которая включает максимум десорбированных ионов примесных металлов, можно сделать вывод о правильном выборе технологического режима процесса десорбции.



А – элюент 1, Б – элюент 2: 1 – ионы Cu, 2 – Fe, 3 – Ni, 4 – Zn

Рисунок 4. Кривые элюирования примесных металлов

Установлено, что ионы примесных металлов (Zn, Fe, Ni) из фазы насыщенного сорбента достаточно полно элюируются при использовании элюента 1, Cu – при применении элюента 2 (табл.3).

Таблица 3. Исходное и остаточное содержание ионов примесных металлов в фазе анионообменника

	Содержание ионов, %				
	Zn	Cu	Fe	Ni	Co
Исходное	2,0	5,0-7,7	90,2-122,0	0,12-0,3	1,0-1,3
Элюент 1	0,002	0,031	1,350	0,005	0,012
Элюент 2	0,003	0,050	1,400	0,020	0,020

Таким образом, изучение сорбционной способности по ионам золота и сопутствующих металлов из неочищенных цианистых растворов Васильковского ГОК показало, что полученные нами ионообменники с различным содержанием сильноосновных функциональных групп обладают значительным сродством по отношению к ионам благородного металла, позволяющее повысить степень извлечения иона данного металла. Специфичность сорбционных свойств синтезированных нами полиэлектролитов обусловлена особенностями строения макромолекулы ионообменного полимера, определяемой природой и соотношением концентраций исходных соединений. Наличие в структуре сильноосновных групп предполагает их повышенную сорбционную емкость, а высокое сродство к комплексным анионам примесных металлов обусловлено поляризуемостью и полифункциональностью полученных ионообменников [9].

Список использованной литературы

1. Пеганов В.А., Молчанова Т.В., Смирнов К.М. Сорбционные процессы в технологии гидрометаллургической переработки молибденитовых концентратов // Цветные металлы. 2010. №12. С. 56-59.
2. Блохин А.А., Мальцева Е.Е., Панчишина Л.Б., Мурашкин Ю.В. Ионообменное извлечение рения из молибденсодержащих сернокислых растворов // Цветные металлы. 2009. №7. С. 53-56.
3. Иванов В.А., Горшков В.И. 70 лет истории производства ионообменных смол // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6, № 1. С. 5-31.
4. Воропанова Л.А. Исследование и разработка технологий переработки отходов предприятий цветной металлургии. Владикавказ: МАВР, 2013. 420 с.
5. Воропанова Л.А. Теория и практика сорбционных процессов извлечения цветных металлов из водных растворов. Владикавказ: МАВР, 2014. 364 с.
6. Кривошеин Д.А., Кривошеин А.Д. Локальная ионообменная установка для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов и хрома / В сб. трудов Межд. научно-практ. конф. «Отходы-2001: Индустрия переработки и утилизации». М.: Изд. «Продгарант» ВИЭШ, 2001. С.257-265.
7. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В. Синтетические и природные иониты и сорбционные технологии. Алматы, 2018. 440 с.
8. ГОСТы 10898.1-84, 10898.2-74, 10898.4-84, 10898.5-84, 20255.1-74, 20255.2-74.
9. Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Melnikov Ye.A. Physicochemical and sorption properties of anionites based on aromatic amines, epichlorohydrin and polyethyleneimine with respect to strontium (II) ions // Journal of Environmental Treatment Techniques. 2020. Vol. 8, Issue 4. P.1568-1573.

SORPTION AND MEMBRANE METHODS OF TREATMENT PROCESS CONDENSATE OF PETROCHEMICAL PRODUCTION FROM PHENOL AND AMMONIA NITROGEN

¹Kovrigina T.V., ²Kudelya K.V., ¹Ergozhin E.E.

¹JSC «Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov»,
²Ltd. «Membrane Technology», S.A., Republic of Kazakhstan, Almaty,
e-mail: kovriginatat@mail.ru

Water purification from phenol and its derivatives is a serious environmental problem. Existing methods of purification of organic pollutants include biological, physical, physico-chemical, chemical and adsorption methods. The last are often used at the stages of post-treatment and are most effective at using materials with high adsorption activity. In addition, the adsorption is quite a simple process and, in contrast to chemical and biological methods can be realized at relatively high flow rates of the treated media [1].

From the 70s the possibility of treatment of industrial wastewater using membrane methods - reverse osmosis and ultrafiltration is studied. Selectivity values of color and oxidation of more than 90% at permeability of 16-26 l/(m³·h) for different types of wastewater are obtained. In most cases, the purified water could be used again for production needs.

Traditional methods of extraction of phenols from water – evaporation, extraction, adsorption, as a rule, energy intensive and highly effective. Therefore, it is advisable to use diffusive transfer through the membrane for the separation of phenol from industrial effluents. This method allows not only to purify water, but also dispose of extracted phenol.

We have designed and made the stand for experimental studies on the purification of the condensate of phenol and ammonia nitrogen (Fig. 1) [2-4].

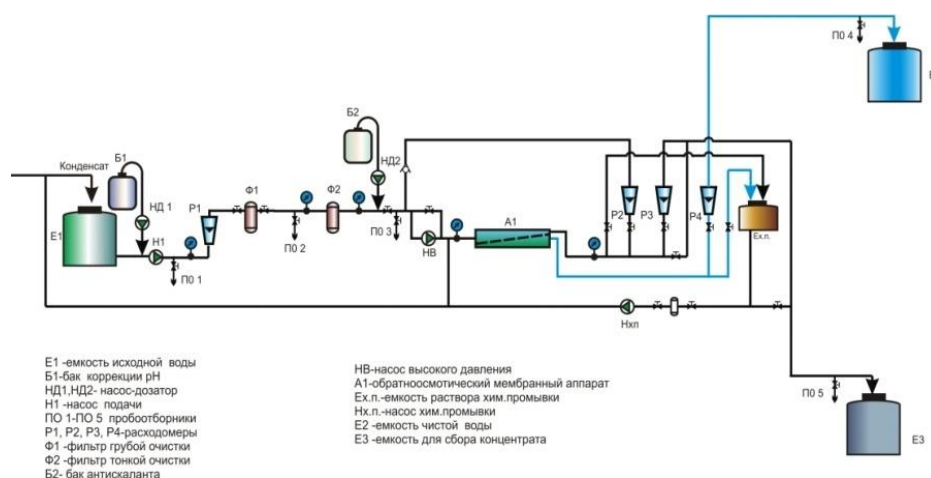


Figure 1. Scheme of the experimental stand for studying the process condensate treatment from phenol and ammonium nitrogen

The purification technology from phenols by reverse osmosis is as follows: condensate enters the initial capacity, from which it is pumped to the prime filter with a filtration rating of 50-80 micron, then on a fine filter (5 microns), followed by reverse osmosis plant, consisting of a single membrane module. The purified condensate enters the capacity of clean water, and concentrate enters the capacity for gathering the concentrate. Before and after the filters are installed filter gauges, after each stage of treatment - the sampler. Flow rate of permeate, the concentrate is controlled by a flowmeter.

Test stand configuration in accordance with the specification is as follows:

- Reverse-osmosis plant,
- Capacity for the initial solution, the purified solution and concentrate (saline)

- The liquor-dispensing system for pH correction,
- Pre-filter with a threshold screening of 55 microns,
- UV installation.

RO plant consists of two membrane elements, each housed in a high-pressure, high pressure pump, fine filter (5 micron) and dosing systems of the antiscalant (Fig. 2). Setting collected so that you can work on one of the elements. Before and after the filters are installed filter gauges, after each stage of treatment - the sampler. Permeate and concentrate flow rate is controlled by a flowmeter.



Figure 2. General view of the RO pilot installation

The technological solution is pumped from the capacity of the initial solution on the pre-treatment on the disc filters of primary purification with threshold screening of 55 microns, then on the bag fine filters with threshold screening of 5 microns, the solution is then fed through a high pressure pump in the reverse osmosis plant. Permeate is collected in capacities of purified solution, and concentrate - in the capacities of saline.

We studied the selectivity of the membrane ESPA1 in the pH range of 5,0-10,0 on the model solution with a phenol concentration of 65 mg/l. The selectivity of the membrane with the transition of pH to the alkaline region increases from 62% to 81%. The increase in selectivity (retention) of the membrane due to the formation of sodium phenolates in alkaline medium [5,6].

Researches on the technological condensate in JSC "Pavlodar Petrochemical Plant" are conducted. The composition of the initial solution of condensate: phenol - 110 mg/l, ammonium nitrogen - 1208mg/l, total iron - 0.53 mg/l, pH - 6.8.

Method of reverse osmosis is not widely applicable for sewage treatment directly from the phenol as reverse osmosis elements have a low selectivity of phenols, but at converting them into the phenolate form, the selectivity of reverse osmosis membranes is much higher.

The degree of reverse osmosis desalination of condensate solution on the ESPA1 element of phenol was 64%, for ammonia nitrogen 88%. The concentration of phenol in the permeate was 30-36 mg/l (Table 1).

After the reverse osmosis desalination using more productive ESPA3 membrane the following results are obtained. (Table 2):

Table 1. Parameters of reverse osmosis desalination of the condensate solution with the use of ESPA1 membranes

Parameters	1 h	2 h	3 h
Inlet pressure, bar	11	11	11
The outlet pressure, bar	9,5	9,5	9,0
Permeate flow rate, l / h	420	410	410
Consumption of concentrate, l / h	1800	1800	1800
he concentration of phenol in the permeate, mg/l	33	34	36
The concentration of ammonia nitrogen in the permeate, mg/l	102	110	108
Phenol concentration in the saline, mg/l	130	128	125
Concentration of ammonia in the saline, mg/l	1466	1438	1433
TDS permeate, mg/l	98	95	96
pH	6,8	6,9	6,8
The temperature of the solution	18,5	18,6	18,5

Table 2. Parameters of reverse osmosis desalination of the condensate solution with the use of ESPA3 membranes

Parameters	1 h	2 h	3 h
Inlet pressure, bar	11,2	11	11
The outlet pressure, bar	10,5	10	9,5
Permeate flow rate, l / h	550	560	560
Consumption of concentrate, l / h	1600	1600	1600
he concentration of phenol in the permeate, mg/l	29	31	32
The concentration of ammonia nitrogen in the permeate, mg/l	92	95	95
Phenol concentration in the saline, mg/l	138	132	130
Concentration of ammonia in the saline, mg/l	1496	1500	1493
TDS permeate, mg/l	93,6	93,9	96
pH	7,7	7,7	7,7
The temperature of the solution	21,5	21,5	21,6

We previously carried out the oxidation of iron and partial oxidation of phenol to improve the efficiency of the treatment process of technological solution. Oxidation was carried out by ozone in alkaline medium at pH 9,5-11,5. In order to convert phenols to phenolates in alkaline sodium we added sodium chloride. After the reverse osmosis desalination by using more productive ESPA3 membrane, purified solution was subjected to treatment with ultraviolet radiation. The results are presented in Table 3. The results indicate that in alkaline medium phenols, ammonia, and aromatic hydrocarbons react with the oxidation and partially neutralized. Ultraviolet radiation has no effect, while in the literature impoverishment of phenols by 20-30% after UV irradiation is shown.

Table 3. Characteristics of the purified solution after each stage of processing

Parameter	Initial solution	After ozonation in alkaline medium (O ₃)	After the reverse osmosis desalination	After UV irradiation
The concentration of phenol, mg/l	95	55	14,2	14,2
The concentration of ammonium nitrogen (NH ₄), mg/l	1080	786	75,8	75,8
pH	6,8	10,2	11,9	11,9
TDS, ppm	1800	2130	90,4	87,6

For fine cleaning of phenols and ammonia highly selective CPA membrane is used. Characteristics of membranes used in the experiment are shown in Table. 4.

Table 4. Characteristics of polyamide reverse osmosis membrane elements

Characteristic	ESPA1	ESPA3	CPA
Efficiency, l/h	400	500	400
The selectivity of 0.15% NaCl solution at 15% selection of the permeate	99	98	99,5
filtration area, m ²	7,9	7,9	7,9
The maximum operating temperature, °C	45	45	45
Maximum pressure, bar	41,6	41,6	41,6

The use of highly selective CPA membranes allowed us to obtain the following results (Table 5):

Table 5. Characteristics of the purified solution after each stage of processing

Parameter	Initial solution	After ozonation in alkaline medium (O ₃)	After the reverse osmosis desalination	After UV irradiation
Phenol, mg/l	92	58	8,9	9,0
Ammonium nitrogen (NH ₄), mg/l	1050	875	55,8	55,8
pH	7,1	11,2	11,8	11,8
TDS, ppm	1750	2220	77,5	77,6

Pressure at the input and output to the reverse osmosis plant was 16.6 and 15.1 bar respectively. The solution temperature 20.5 °C, the performance of permeate flow 350 l/h.

Thus, in the course of the research test stand and the RO pilot plant is made. In the model solution the selectivity of the membranes is studied and it is found that it increases with the transition of pH to the alkaline region. The studies on the technological condensate in JSC "Pavlodar Petrochemical Plant" are conducted. We found that pre-oxidation of the condensation of ozone in alkaline medium can increase the degree of purification of phenol up to 85% and 93% of ammonia nitrogen [7-9].

Bibliography

1. Крылов И.О., Ануфриева С.И., Исаев В.И. Установка доочистки сточных и ливневых вод от нефтепродуктов // Экология, и промышленность России. 2002. №2. С. 17-20.
2. Патент РК № 135. На полезную модель. Контейнерная модульная установка для получения питьевой воды / Цхай А.А., Погорелов В.И., Шубин Д.А., Козлов А.А.; опубл. 02.06.03.
3. Ташлыков Е.И., Заболоцкий В.И., Горбунов М.В., Цхай А.А., Каминский Ю.Н., Шубин Д.А. Гибридная бароэлектромембранная установка для получения сверхчистой воды // Российская конференция-школа с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». Краснодар, 2006. С. 146-148.
4. Цхай А.А., Каминский Ю.Н., Козлов А.А. Новая безреагентная технология получения сверхчистой воды // Журн. КИПиА в Казахстане. 2006. № 4(14). С. 75.
5. Ergozhin E.E., Tskhai A.A., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Serikbaeva K.T. Electrochemical methods of treatment of process condensate of petrochemical industry // International meeting Electromembrane Processes and Materials. Cesky Krumlov. Czech Republic. 2012. P. 223-227.
6. Alkenova G.T., Kovrigina T.V., Chalov T.K., Ergozhin E.E. Electro and Baromembrane Methods of Petrochemical Enterprises' Wastewater Treatment // Remediation. 2015. V. 25, Issue 4. P.111-126.
7. Kovrigina T.V., Chalov T.K., Ergozhin E.E. Petrochemical production waste water treatment by the methods of electrodialysis and reserve osmosis // International Journal of Chemical Science. 2016. - 14 (2). P. 865-873.
8. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Хакимболатова К.Х. Мембраны и мембранные технологии. Алматы. 2017. 260 с.
9. Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Melnikov Ye.A., Beganova B.E. Baromembrane technologies for purification of industrial wastes, using pulse water treatment // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. 2020. № 2 (98). P. 83-91.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ТВЭКС-ТБФ ИЗ РАСТВОРА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПЛАВА СОЛЕВОГО ХЛОРАТОРА В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

¹Коровин В.Ю., ²Погорелов Ю.Н., ¹Шестак Ю.Г., ¹Валяев А.М.

¹Украина, Днепр, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины,

²Украина, Каменское, Днепровский государственный технический университет, sorbent2005@ukr.net

В настоящее время в связи с развитием редкоземельной промышленности совершенствуются гидрометаллургические технологии извлечения скандия как из природных, так и техногенных источников. Для извлечения скандия наряду с жидкостной экстракцией и сорбцией все более широкое применение находят также импрегнаты и твердые экстрагенты (ТВЭКС) [1, 2], сочетающие в себе свойства ионообменным смол и селективных жидких экстрагентов. Авторами [3, 4] определены равновесные и кинетические характеристики экстракции скандия импрегнатами на основе сверхсшитого полистирола, содержащими Д2ЭГФК, ЭГФК и ФОР, из кислых сульфатно-хлоридных и азотнокислых растворов. В работах [5-9] для селективного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания скандия использовали твердые экстрагенты на основе промышленно выпускаемых жидких экстрагентов: Lewatit ТБФ (ТБФ), Lewatit VP OC 1026 (Д2ЭГФК), Lewatit TP 272 (Cyanex 272), Lewatit TP 923 (Cyanex 923), Axion (Cyanex 272, Cyanex 572, P 507, Д2ЭГФК и ее синергетных смесей с ТОФО и ТБФ) и ТВЭКС (Д2ЭГФК, ФОР). Изучена [10] экстракция скандия из сернокислого раствора с концентрацией 6 моль/дм³ твердыми экстрагентами на основе ТБФ, Д2ЭГФК, дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), 18-краун-6 (18К6), а также ТБФ/ДБ18К6 и Д2ЭГФК/ДБ18К6.

Выполненный нами ранее комплекс фундаментальных и прикладных исследований показал [11-17], что использование ТВЭКС на основе фосфорорганических экстрагентов является наиболее целесообразным и перспективным для селективного извлечения скандия из рудного сырья и промышленных отходов. Совместно с сотрудниками Института титана и специалистами Усть-Каменогорского титано-магниевого комбината (ТМК) нами была разработана и внедрена технология селективного извлечения скандия из солянокислых пульп УКТМК, образующихся в результате растворения плава солевого хлоратора титанового производства твердым экстрагентом на основе трибутилфосфата (ТВЭКС-ТБФ), названная «ТВЭКС-Sc-процесс» [15, 17]. Технология была реализована в реакторах с перемешиванием и позднее апробирована на Запорожском ТМК.

Целью работы было определить динамические характеристики экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ из осветленного раствора, полученного из плава солевого хлоратора Государственного предприятия «Запорожский титано-магниевого комбинат» (ЗТМК).

Экспериментальная часть

Материалы и реагенты. В работе использовали ТВЭКС-50 %ТБФ×25 %ДВБ производства ГП «Смоля» (ТУ У 20.1-30168850-051:2012), полученный суспензионной сополимеризацией стирола и дивинилбензола в присутствии экстрагента. Воздушно-сухой ТВЭКС-ТБФ, использованный для изучения динамики извлечения скандия, имел следующий грансостав: $d = 0,315 \div 0,63$ мм (0,32 %); $d = 0,63 \div 0,8$ мм (0,87 %); $d = 0,8 \div 1,0$ мм (10,81 %); $d = 1,0 \div 1,25$ мм (87,89 %); $d > 1,25$ мм (0,12 %). Определение грансостава проводили с использованием вибросита MLW Thyр 2.

В экспериментах использовали плавы солевого хлоратора ЗТМК. Для изучения экстракции скандия куски плава дробили до крупности ≤ 10 мм и выщелачивали 20 г/дм³ соляной кислотой при соотношении фаз Т:Ж=1:1,2 и комнатной температуре до полного растворения с последующей фильтрацией на воронке Бюхнера под вакуумом через фильтр «белая лента». Приготовленный осветленный раствор (раствор ПСХ) имел плотность 1,322 г/дм³ и содержал 58 мг/дм³ скандия. Концентрация общего железа в растворе составляла 83,65 г/л, железа (3+) – 7,177 г/л.

Все реагенты, использованные при проведении экспериментов, имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

Методы анализа. Плотность раствора ПСХ измеряли пикнометрически. Содержание скандия определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ICP IRIS Intrepid II.

Концентрацию железа общего и железа (3+) определяли фотометрически с сульфосалициловой кислотой при длине волны $\lambda=425$ нм и $\lambda=500$ нм.

Методика проведения эксперимента. Динамику экстракции и реэкстракции скандия изучали в термостатированной колонке диаметром 2,0 см, в которую помещали 50 см³ (30,4 г) ТВЭКС-ТБФ (высота слоя 15,9 см). Подачу растворов и воды осуществляли снизу вверх при помощи перистальтического насоса НП-1М при температуре 20±2 °С, поддерживаемой с помощью ультратермостата MLW UN8.

Скорость подачи растворов при экстракции скандия составляла 5 колоночных объемов ($V_k=50$ см³) в час. Отбор проб осуществляли через 12 минут по 50 см³.

Реэкстракцию скандия проводили водой со скоростью пропускания 1 колоночный объем ($V_k=50$ см³) в час; отбор проб осуществляли через 6 минут по 5 см³ реэкстракта. Перед реэкстракцией ТВЭКС промывали 1 колоночным объемом 6 моль/дм³ соляной кислоты со скоростью пропускания 1 колоночный объем в час при комнатной температуре. Промывку осуществляли для удаления раствора ПСХ из межгранульного пространства и внешней поверхности гранул ТВЭКС.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведена выходная кривая извлечения скандия из раствора ПСХ в координатах степень достижения равновесия в динамических условиях $F=C/C_0$ – количество пропущенных колоночных объемов V_k .

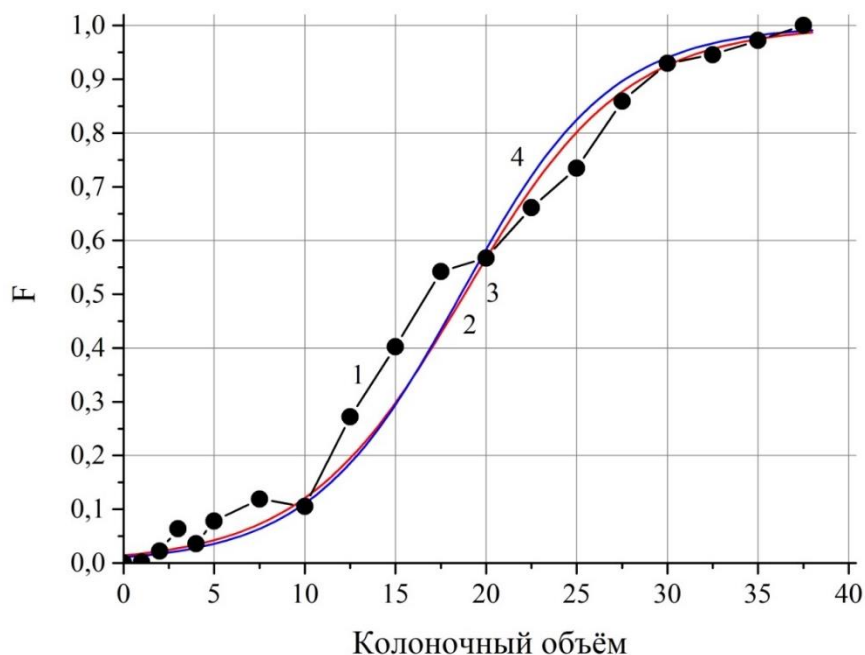


Рисунок 1. Выходная кривая извлечения скандия ТВЭКС-ТБФ из раствора ПСХ: 1 – экспериментальные данные, 2 – модель Юна-Нельсона, 3 – модель Томаса, 4 – модель BDST

Из представленных данных видно, что насыщение твердого экстрагента скандием из раствора ПСХ происходит в течение 450 минут (пропущенный объем 1,875 дм³).

Полную динамическую обменную емкость (ПДООЕ) $q_{\text{эксп}}$ (мг/г) определяли по формуле:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{(V \cdot C_0 - \sum_{i=1}^n V_i \cdot C_i) \cdot 1000}{m} \quad (1)$$

где V – общий объем раствора, пропущенный через ТВЭКС до выравнивания концентраций элюата и исходного раствора, дм^3 ; C_0 – концентрация скандия в исходном растворе (г/дм^3); V_i – объем i -той порции элюата, дм^3 ; C_i – концентрация скандия в i -той порции элюата (г/дм^3); m – масса сорбента в колонке, г. Величина ПДОЕ составила 1,630 мг/г.

Экспериментальные данные были описаны с использованием наиболее распространенных моделей динамики извлечения Томаса, Юна-Нельсона и времени работы толщины слоя (BDST) [18]. Модель Томаса используют для математического выражения зависимости между концентрацией извлекаемого компонента в элюате и временем сорбции при заданной скорости пропускания раствора через колонку. Модель предполагает изотерму сорбции Ленгмюра, отсутствие осевого рассеяния и подчинении кинетики процесса обратимой модели второго порядка. Линеаризованная форма модели Томаса описывается уравнением:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_T q_0 m}{Q} - K_T C_0 t \quad (3)$$

где: C_0 – концентрация скандия в исходном растворе (мг/см^3); C – концентрация скандия в элюате (мг/см^3) в момент времени t (мин); K_T – константа скорости Томаса ($\text{см}^3/(\text{мин} \times \text{мг})$), q_0 – сорбционная емкость по извлекаемому компоненту (мг/г), Q – расход раствора ($\text{см}^3/\text{мин}$), а m – масса сорбента (г).

Модель Юна-Нельсона основана на теории сорбции и вероятности проскока извлекаемого компонента и описывается уравнением:

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = K_{YN} t - \tau K_{YN} \quad (4)$$

где t – время (мин), K_{YN} – величина константы (1/мин), а τ – время, требуемое для проскока 50 % извлекаемого компонента (мин).

Модель времени работы толщины слоя часто выбирают для описания проскока в колонке с зажатым слоем для начальной стадии сорбции и имеет вид:

$$C_0 t = \frac{N_0 h}{u} - \frac{1}{K} \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) \quad (5)$$

где: C_0 – концентрация скандия в исходном растворе (мг/см^3); C – концентрация скандия в элюате (мг/см^3) в момент времени t (мин); N_0 – сорбционная емкость слоя по извлекаемому компоненту (мг/см^3), h – высота слоя в колонке (см), u – линейная скорость потока (см/мин), а K константа скорости сорбции ($\text{см}^3/(\text{мг} \times \text{мин})$).

Результаты обработки экспериментальных данных моделями приведены и рисунке 1 и в таблице.

Таблица. Параметры моделей динамики экстракции в сравнении с экспериментальными данными

Модель	Параметры	Значение
Эксперимент	$q_{\text{эксп}}$ (ПДОЕ), мг/г	1,630
	$N_{\text{эксп}}$, мг/см ³	0,9913
	τ , мин	200,5
Томаса	K_T , см ³ /(мг×мин)	0,3223
	q_0 , мг/г	1,801
BDST	K , см ³ /(мг×мин)	0,3465
	N_0 , мг/см ³	1,083
Юна-Нельсона	K_{YN} , 1/мин	0,0188
	τ , мин	225,6
Коэффициент детерминации (R^2)		0,9301

Модели описывают экспериментальные данные с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9301$. Величина полной динамической обменной емкости ТВЭКС-ТБФ, рассчитанная по модели Томаса, близка к экспериментальным данным.

Высокие константы скорости извлечения скандия твердого экстрагента ($K_T=0,3223$ см³/(мг×мин), $K_{YN}=0,0188$ 1/мин, $K=0,3465$ см³/(мг×мин)) обусловлены его мезо- и макропористой структурой, которая, согласно данным ртутной порометрии, имеет следующие параметры [16]: суммарный объем пор 1,39 см³/г, удельная поверхность пор 163,42 м²/г и средний эффективный радиус пор 16,95 нм.

На рисунке 2 приведены зависимость концентрации скандия в элюате (C_{Sc}) и степени его реэкстракции (s) от количества пропущенных колоночных объемов V_k при реэкстракции скандия водой из ТВЭКС, насыщенного из раствора ПСХ.

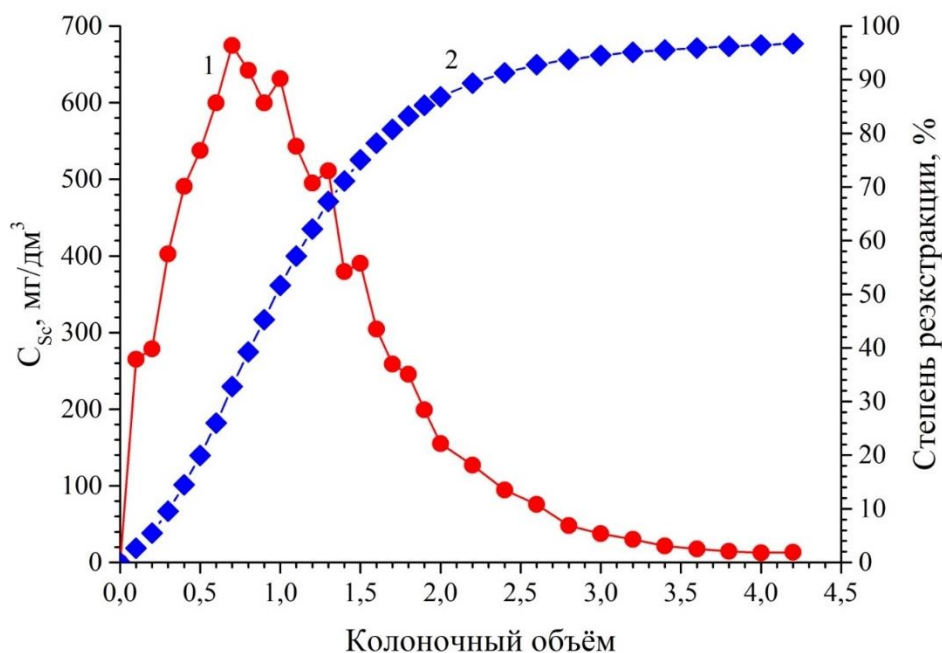


Рисунок 2. Концентрация скандия в элюате (1) и степень реэкстракции (2) в зависимости от пропущенного колоночного объема

Резкстракцию скандия оценивали по его концентрации в элюате C_i (мг/дм³) и степени резкстракции скандия s (%)

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n V_i \cdot C_i \cdot 100}{q_{\text{эксп}} \cdot m} \quad (2)$$

Как видно из представленных данных, практически 90 % скандия резкстрагируются ~2 колоночными объемами воды с максимальной концентрацией 674,5 мг/дм³. Общее количество скандия, резкстрагированного из ТВЭКС при пропускании 210 см³ воды, составило 47,94 мг, что коррелирует с его количеством, извлеченным из раствора ПСХ (49,55 мг).

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что ТВЭКС-ТБФ обладает высокими экстракционными характеристиками при извлечении скандия из осветленного раствора плава солевого хлоратора ГП «ЗТМК» в динамических условиях. На основе обработки экспериментальных данных моделями Юна-Нельсона, Томаса и BDST определены параметры извлечения скандия.

Полученные результаты могут быть использованы при создании комплексной технологии переработки и утилизации плава солевого хлоратора, образующегося в качестве отхода на ГП «Запорожский титано-магниевый комбинат».

Список использованной литературы

1. Bao Shenxu, William Hawker & James Vaughan. Scandium Loading on Chelating and Solvent Impregnated Resin from Sulfate Solution // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2018. Vol. 36, No. 1. P. 100-113.
2. Shenxu Bao, Yongping Tang, Yimin Zhang, Liang Liang Recovery and Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions by Solvent-Impregnated Resins // Chem. Eng. Technol. 2016. V. 39, No. 8. P. 1377–1392.
3. Аунг Пьяе Пьо, Трошкина И.Д., Веселова О.А. и др. Сорбция скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 1. С. 45–53.
4. Аунг Пьяе Пьо, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, № 8. С. 28–30.
5. Шокобаев Н.М. Разработка технологий комплексной переработки руд экзогенных месторождений скандия с попутным извлечением рения, скандия и редкоземельных металлов: Дис...доктора философии: 6D070900. Алматы: КазНУ, 2015. 111 с.
6. Shokobayev N.M. , Zhurinov M.Zh., Zhumabayeva D.S. , Ivanov N.S., Abilmagzhanov A.Z. Development of sorption technology of rare-earth metals recovery from uranium *in-situ* leaching solutions // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences. 2018.V.5,No.431.P.77–84. doi.org/10.32014/2018.2518-170X.37
7. Ivanov N.S. , Shokobayev N.M. , Adelbayev I.Y. , Abilmagzhanov A.Z. , Nurtazina A.E. Investigation of concentration method of scandium-containing solutions // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. 2019. V. 6, No. 438. P. 12-20. doi.org/10.32014/2019.2518-1491.68
8. Ivanov N.S. , Abilmagzhanov A.Z. , Shokobayev N.M. , Adelbayev I.Y. , Nurtazina A.E. Scandium extraction by phosphorus-containing sorbents // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences. 2020. V. 4, No. 442. P. 156-165. doi.org/10.32014/2020.2518-170X.96

9. Буньков Г.М. Разработка технологии извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания скандия: Дис... канд. техн. наук: 05.17.02. Екатеринбург: ФГАОУ ВО УрФУ, 2019. 162 с.
10. Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П. Перспективы применения микрокапсулированных экстрагентов для извлечения скандия и редкоземельных элементов // Цветные металлы». 2014. № 3. С. 44-48.
11. Коровин В.Ю., Коровин Ю.Ф., Шестак Ю.Г., Погорелов Ю.Н Сорбционные материалы для извлечения скандия из кислых сред // Вопросы химии и химической технологии. 2008. № 2. С. 156-159.
12. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu. Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier // Scandium: Compounds, Productions and Applications. New-York: Nova Science Publishers Inc., 2011. P. 77-100.
13. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu. Scandium extraction by organophosphorus compounds supported on porous carrier // Hydrometallurgy. 1999. Vol. 52. P. 1-8.
14. Korovin V., Shestak Yu. Scandium extraction from hydrochloric acid media by Levextrel-type resins containing diisooctyl methyl phosphonate // Hydrometallurgy. 2009. V. 95. P. 346-349.
15. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid polymeric extractants (TVEX): synthesis, extraction characterization and applications for metal extraction process // Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials. London – New York: CRC Press, 2008. P. 261–299.
16. Коровин В.Ю., Шестак Ю.Г., Валяев А.М. Пористые характеристики и фрактальные свойства матрицы ТВЭКС-ТБФ // Вопросы химии и химической технологии. 2014. № 4. С. 51-58.
17. Коровин В.Ю., Шестак Ю.Г., Погорелов Ю.Н. Исследование и практическое использование гидрометаллургических методов извлечения скандия при комплексной переработке рудного сырья // Геотехнічна механіка: міжвідомчий збірник наукових праць. ІГТМ НАН України. Д., 2015. Вип. 121. С. 214–226.
18. Xialei Youa, Adriana Farrana, Diana Guayaad, César Valderramaa, Vladimir Soldatovc, José Luis Cortina Phosphate removal from aqueous solutions using a hybrid fibrous exchanger containing hydrated ferric oxide nanoparticles // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. 4. P. 388–397.

АЗА- ЖӘНЕ ТИАКРАУН-ЭФИРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ ТАЛҒАМДЫ СОРБЕНТТЕРДІҢ СИНТЕЗІ МЕН СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Курманалиев М. К., Дюсебаев Х. А., Нарманов М. М.

Казахстан, г. Алматы, Алматинский технологический университет

Синтетикалық макроциклді қосылыстар (краун-эфирлер және криптанттар) мен олардың ациклді аналогтарын (поданттар) катион, анион және бейтарап төменгі молекулалы заттарға комплекстүзгіш ретінде қолдану, ғылыми және практикалық тұрғыдан зор қызығушылық туғызуда. Қазіргі таңда көптеген жаңа макроциклді қосылыстар синтезделіп, олардың қолдану аясы да күрт артып отыр [1].

Бұл қосылыстар класына тән қасиет – краун-эфирлі молекуланың циклінің құрамындағы оттегі, азот және күкірт атомдарының валенттік қабатындағы, циклінің орталығына қарай бағытталған бос электрондар жұптары арқылы комплекстүзгіштік қабілетінің болуы. Краун-эфирлі қосылыстардың, ерітіндідегі металл катиондарымен берік, талғамды комплекстүзгіш “керемет” қасиеті бар.

Краун-эфирлі қосылыстардың металл иондарымен талғамды әрекеттесу қабілеті, олардың практикада қолданылуының негізі болып табылады. Қосылыстардың талғамдылығы, молекула құрамындағы лигандтардың құрылысына, ондағы функционалды топтар мен донорлы атомдардың болуына байланысты. Реагенттердің жоғары талғамды болуы, циклдегі донорлы атомдардың табиғатына емес, сол цикл құрылымының тұрақтылығына тәуелді болатыны белгілі [2,3].

Соңғы 15-20 жылдықта, макроциклдегі оттегі атомдарымен қатар, циклде басқа күкірт және азот (тиа- және аза-краун қосылыстар) сияқты гетероатомдардың болуы да жоғарғы деңгейдегі қызығушылықтар туғызуда. Молекула сақинасының құрамында осындай гетероатомдардың болуы, макроциклдегі донор-атомдары мен металл атомдарының және жұмсақ қышқыл мен негіздердің сәйкестіктерін қамтамасыз етеді (Пирсон концепциясы) [4].

Ерімейтін поликраун-эфирлердің, өздерінің төменгі молекулалы, мономерлі аналогтарымен салыстырғанда көптеген артықшылықтары бар. Краун-эфирлі полимерлі ерімейтін заттарды мембрана немесе сорбент ретінде қолдана отырып, ерітіндідегі металл иондарын талғамды түрде бөліп алуда, қайта өңдеу арқылы бірнеше рет қолдануға өте тиімді екені белгілі. Осындай полимерлі краун-эфирлі сорбенттердің өздеріне сәйкес төменгі молекулалы аналогтарымен салыстырғанда улылығы, зияндылығы әлдеқайда төмен болып келеді [5]. Сондықтанда соңғы жылдары полимерлі краун-эфирлі қосылыстарға сұраныс күрт артқандығы байқалады. Молекула сақинасындағы оттегі атомдарының бір немесе бірнешеуін азот және күкірт атомдарымен алмастырғанда, ерітіндідегі ауыспалы металл иондарымен комплекстүзгіштік қабілеті артатындығы анықталған. Дейтұрғанмен, сақина құрамында азот- және күкірт атомдары бар краун-эфирлі полимерлер әліде толық зерттелмеген. Осы жағдайларға байланысты, полимерлі аза- және тиакраун – эфирлі қосылыстарды синтездеудің жаңа әдістерін іздестіру, олардың физика – химиялық және комплекстүзгіштік қасиеттерін зерттеу жұмыстары қазіргі таңда үлкен, сын көтермейтін мәселелердің бірі болып тұр.

Бұл жұмыстың мақсаты, аза- және тиакраун – эфирлі қосылыстардың негізінде, ерітіндідегі металл иондарымен селективті комплекс түзетін сорбенттерді синтездеу болып табылады.

Әдістер мен зерттелетін нысандар: азот- және күкірт атомдары бар краун-эфирлер: моноаза-15-краун-5 (МА15К5), 1,10-диаза-18- краун-6 (ДА18К6), 1,10-диаза-4,7-дитиа-18-краун-6 (ДАДТ18К6) және 1,10-диаза-4,7,13,16-тетратиа-18-краун-6 (ДАТТ18К6) қосылыстары Келлога әдісімен алынған [6].

Полимакроциклді эфирлердің синтезделуі. Сорбциялық сымдылығы мен білгілі бір дәрежеде ісінетін, шығымы жоғары полимерлерді алу үшін, кері тоңазытқыш, термометр және механикалық араластырғышпен жабдықталған үш ұңғылы шыны колбаға, сары түсті хлорметилденген стирол және дивинилбензол сополимерін (20 г) салып, үстіне диметилформамид (10-15 мл) құйып, осы полимер ісінгенше араластырылған. Бір сәткеден кейін полимер ісінгеннен соң колбаға 1,10-диаза-4,7,13,16-тетратиа-18-краун-6 қосылысы салынған. Колбадағы осы қоспаны 90°C температурада, 6-8 сағат өте жоғары жылдамдықта араластырылған.

Реакция өнімі бөлме температурасына дейін салқындалтылып, фильтрленіп, дистилденген сумен жуылып, алынған поликраун-эфирлі қосылыс тұрақты массаға дейін кептірілген.

Нитробензодитиакраун-эфир қосылыстары, сілтілік металл карбонаттарының сулы этанолды ерітінділерінде, 1,2-бис(2-галогенэтокси)-4-нитробензолдар мен (окса) алкандитиолдардың конденациялануы арқылы алынады.

Li_2CO_3 тұзының қатысында 15-мүшелі макроциклдер, Na_2CO_3 18-мүшелі макроциклдер, K_2CO_3 21- мүшелі макроциклдер жоғары шығыммен түзіледі. Реакция кезінде дитиакраун-эфирлердің циклденуіне сулы-спиртті ерітіндідегі Na^+ мен K^+ катиондары оңтайлы әсер етеді. Ал 12-мүшелі макроциклді дитиакраун-эфирлерді синтездеу барысында Cs_2CO_3 тұзы қатысында шығым жоғары болатыны анықталған. Cs^+ ионының темплатты әсерінің негізінде күкірт атомдары бар, әртүрлі өлшемді краун-эфирлі макроциклді қосылыстар синтезделеді.

Бензотиакраун-эфирлердің нитротуындыларын, Pt/C катализаторының қатысында гидразингидратпен тотықсыздандырғанда, реакция өнімі 83-95% шығыммен шыққаны дәлелденген. Бұл қосылыстардың ион алмастырғыштық сымдылығы [7] әдіс арқылы анықталған.

Нәтижелері мен олардың талқылануы:

Полимерлі краун-эфирлерді синтездеу саласындағы кеңінен қолданылатын әдіс, ол тасымалдағыш полимерлерге макроциклді төменгі молекулалы қосылыстарды иммобилизациялау. Осындай мақсаттағы полимерлер алу үшін гелді және кеуекті хлорметилденген стирол және дивинилбензол сополимері (ХМС) мен 1,10-диаза-4,7,13,16-тетратиа-18-краун-6 (ДАТТ18К6) макроциклді қосылысының әрекеттесу реакциясы зерттелген.

Краун-эфирлі функционалды топтармен иммобилизацияланған полимерлердің қасиеттері, негізінен полимерлердің құрамындағы осы функционалды топтардың қаншалықты енгізілгеніне, яғни мөлшеріне байланысты болады. ХМС сополимерінің краун-эфирлі функционалды топтармен иммобилизациялану дәрежесі бірнеше факторларға байланысты болады. Ол факторлардың негізгілері: мономерлердің тазалығы мен қатынастары, ерітіндінің концентрациясы, температура мен реакцияны жүргізу уақыты және еріткіштің табиғаты.

Біздер бұл жұмыста аза- және тиакраун-эфирлердің негізінде иммобилизацияланған полимерлердің алыну ерекшеліктерін зерттедік. Аза- және тиакраун-эфирлердің реакциялық қабілеттіліктерін анықтау үшін процесті полярлы апротонды диметилформамид еріткішінде жүргіздік. Реакцияның жылдамдық константасы мен активтену энергиялары (15,2-21,0 кДж/моль) анықталған. Сорбенттегі краун-эфир топтарының мөлшері 1,06-1,24 ммоль/г.

Краун-эфирлі полимерлі қосылыстардың негізгі қасиеттерінің бірі, олардың тұрақты комплекстүзгіштік қабілеттілігі. Дегенмен, молекула сақинасының құрамында азот және күкірт атомдары бар макроциклдің негізінде синтезделген полимерлердің комплекстүзгіштік қасиеттері зерттелмеген. Полимерлі сорбенттердің өздерінің төменгі молекулалы аналогтарымен салыстырғанда көптеген артықшылықтары бар екені жоғарыда атылған.

Осы жағдайға байланысты біздер иммобилизацияланған полиаза- және тиакраун-эфирлердің металл иондарымен комплекстүзгіштік қасиеттерін атомды-адсорбциялық әдіспен зерттедік. Иммобилизацияланған макроциклді лигандтар мен металл катиондарының

арасындағы комплекс, краун-эфирлі сақинадағы ретті орналасқан теріс зарядты азот және күкір электронолы атомдар мен оң зарядты металл катиондарының арасында түзіледі. Полимер құрамындағы макроцикл құрылымының металл ионына талғамды сәйкестік дәрежесі, ол сорбенттердің сулы және метил спирттік еріткіштіктеріндегі сорбциялық қасиеттері арқылы анықталды. Иммобилизацияланған полиаза-тиакраун-эфирлердің сорбциялық сыйымдылықтары 1- кестеде келтірілген.

1-кесте. Иммобилизацияланған полиаза-тиакраун-эфирлердің судағы және метил спиртіндегі сорбциялық мәліметтері

Поликраун-эфир негізінде	Сорбциялық сыйымдылықтары, мг/г (суда/метил спиртінде)				
	Катиондар				
	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
МА15К5	33,15/52,14	36,96/54,20	48,44/66,96	106,14/124	110,22/128,34
ДА18К6	38,44/46,26	51,26/68,18	46,96/64,26	101,3/119	106,29/123,16
ДАДТ18К6	32,15/48,25	60,19/79,28	222,25/241,92	429,8/448	445,53/463,68
ДАТТ18К6	32,44/50,92	76,44/92,16	210,14/228,96	404,5/424	421,52/438,84

Кестедегі сандық мәліметтерді талдай отырып, сорбенттердің сорбциялық сыйымдылығы макроциклдердің құрылысы мен өлшемдеріне, катионның табиғатына, сонымен қатар краун сақинасындағы күкірт атомдарының санына тәуелді екені байқалады. Сумен салыстырғанда органикалық органикалық еріткіште сорбенттердің сорбциясы жоғары болатыны белгілі болған. Еріткіштердің табиғаты комплекстердің сольватациялануына үлкен әсер ететіні де осы зерттеулерден белгілі болып отыр.

Құрамында күкірт атомдары бар талғамды сорбенттерді синтездеу үшін хлорметилді стирол және дивинилбензол сополимеріне бензотиакраун-эфирлердің аминді туындыларын иммобилизациялау арқылы орындалған. Реакция диметилформаид еріткішінде, 90°C температурада, 6 сағат бойы жүргізілген. 2-кестеде полимерлі тасымалдағыштарға иммобилизацияланған макроциклдердің реакцияларының мәліметтері мен палладий ионы бойынша сорбциялық сыйымдылығы келтірілген.

2-кесте. Полимерлі тасымалдағыштарға иммобилизацияланған макроциклдердің нәтижелері

Аминобензотиакраун-эфирлер	Өзгеру дәрежелері, %	СОЕ, ммоль/г	Pd ²⁺ ионы бойынша сорбциялық сыйымдылығы ммоль/г
МА15К5	92,1	2,5	1,6
ДА18К6	91,2	2,3	2,2
ДАДТ18К6	90,8	2,0	1,4
ДАТТ18К6	89,0	1,8	1,2

Полимерлі сорбенттердің комплекстүзгіштік қабілеттіліктері, бастапқы реакценттердің қатынасына, палладий бар реагенттің табиғатына, макроциклдің өлшеміне және тиакраун-эфир құрамындағы күкірт атомының санымен анықталатын лигандтың дентанттылығына байланысты болады. Ең жоғары сорбциялық сыйымдылық 15-мүшелі макроциклді краун-эфирлер қолданылғанда қол жеткізілген.

Қорытынды: Молекуладағы макроцикл құрамында азот- және күкірт атомдары бар поликраун-эфирлер қасиеті жағынан бір біріне ұқсас ауыспалы валентті металл иондарын талғамды түрде бөлуде сорбент ретінде, сонымен қатар фаза аралық ауысуларда катализаторлар ретінде қолдануға болады.

Пайдаланылган әдебиеттер тізімі

1. Хираока М. Краун-соединение: свойства и применения, 1986 г.
2. Фегтле Ф., Вебер Е. Химия комплексов «гость-хозяин» синтез, структуры и применение. М.
3. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Комплексные соединения металлов с краун-лигандами., М. 1991г.
4. Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К., Поликраун-эфирсы және олардың перспективасы. Изв. НАН РК, сер. хим. 1998 г.
5. Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К., Полимерлер негізінде краун-соединенілер. Алматы: Ғылым, 1994. 272 с.
6. Bazer J., Kellody R. M. // J. Ogd. Chem.1981. V.22. P.4481.
7. Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 296 с.

МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ ОТХОДОВ ХЛОПКО-ОЧИСТИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сайдалиев К.К., Кодиров А.Н., Турдалиев У.М.

Республика Узбекистан г. Андижан. докторант Андижанский машиностроительный институт, e-mail: Sayidaliyev_qodirjon@mail.ru

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), известная также как целлюлозная гель, обычно используется в качестве связующего вещества и разрыхлителя в производстве форматических препаратов, а также в производстве пищевых продуктов в качестве добавки и других препаратов, предназначенных для личной гигиены, например в косметических препаратах. В пищевых продуктах МКЦ используется в первозданном виде или в сочетании с другими продуктами, такими как заменители жира [1].

Классическим способом получения МКЦ является кислотный гидролиз очищенной целлюлозы, о котором впервые было написано в патентах США №297846, 3023105, 3146168 (О.А.Баттиста). Для снижения стоимости МКЦ с сохранением, и даже улучшением качества, были разработаны различные альтернативные способы получения.

Таковыми способами являются паровый взрыв (патент США №769934 Na et al), химически активная эксрузия (патент США № 6228213 Na mmaet al), одностадийный гидролиз (патент США) и отбеливание (Международная заявка на патент № 00110244 shaible et al) и частичный гидролиз полукристаллической целлюлозы с водным раствором.

Микрокристаллическая целлюлоза известна [8] как новый тип целлюлозных препаратов, выделяемых из целлюлозы. Эти свойства МКЦ определяются размером образующихся частиц. Продукт МКЦ практически не содержит минеральных и органических примесей. Состав МКЦ как древесная и хлопковая целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$ высокомолекулярный природный полимер, влажность которого составляет 5 % от массы МКЦ, Молекулярная масса лежит в пределах 30000-50000 и МКЦ не растворим в воде, набухает под воздействием разбавленных кислот обычных органических растворителей, а в масле не растворяется, устойчива к ним. Удельная масса его 1,538-1,544, длина частиц 150-50000Å (или 5 микрона). Эти агрегаты имеют высокие отношения к длине и к толщине, обычно длина частиц приблизительно составляет 1 мкм и толщина минимум 25 Å (чаще 50 Å) и даже больше. Частицы МКЦ состоят из агрегатов макромолекул, связанных прочными молекулярными связями, аналогично тому, как связаны между собой коллоидные частицы [2]. В принципе, МКЦ можно получать различными методами, то есть механическим, термомеханическим, химическим осаждением из раствора. В результате полученные продукты отличаются по СП, степени упорядоченности, морфологической структуре. Механический способ получения МКЦ, кажущийся простым, реализуется с применением особых специфических технологических приемов.

Проблема исследования растительных богатств Узбекистана имеет огромное народнохозяйственное и экономическое значение. Производство средневолокнистых постепенно снижается, которое связано с увеличением других сельхозпродуктов, в том числе тонковолокнистых. Тонковолокнистые сорта хлопка выращивают в Узбекистане в 3-х областях: Бухарской, Кашкадарьинской и Сурхандарьинских зонах. Некоторое время в Узбекистане это составляло 400 тысяч тонн, при производстве такого количества можно получить 120 тысяч тонн волокна, 200 тысяч тонн семян, около 30 тысяч тонн хлопкового линта и 36 тысяч тонн отходов в виде циклонного пуха, угара, улюка. Эти отходы в виде линта, пуха, улюка, угара при последующей химической обработке могут стать ценным сырьем для многих отраслей народного хозяйства. В связи с этим, по нашему мнению, решение рационального использования отходов является важной задачей. Поэтому возникает необходимость поиска интенсивных, инновационных методов переработки этих видов в ценные продукты: хлопковую целлюлозу, ацетаты, нитраты целлюлозы, МКЦ и другие

производные целлюлозы. Следовательно, изучение и получение хлопковой целлюлозы и её производных из отходов хлопка тонковолокнистого волокна, отличаются от средневолокнистых составом и более высокими физико-механическими показателями (по разрывности, прочности, толщине и длине волокна [6,7]). Эти различия в показателях по видимому, могут быть связаны с особенностями структуры, а также химического состава, и по молекулярной массе.

Метод, применяемый для получения хлопковой целлюлозы по режиму средневолокнистого по технологии линта, можно применить и для получения МКЦ. МКЦ получали в следующем режиме линта: хлопка АН-35 после подрезки, отварки подвергали гидролизу в 6 %-ном растворе HCl в течении 60 минут. При температуре 98⁰ С получен продукт, МКЦ, полученная из линтов тонковолокнистого будет по следующей характеристике СП=150-170, зольность = 0,2 %, влажность МКЦ=4,2 %, относительная плотность=1,527. Функциональный состав МКЦ альдегидный состав – СНО= 0,035, СООН=0,16 %. МКЦ промывали до нейтральной среды водой, определяли качественные показатели, где также искали область применения целлюлоз. Полученные показатели приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов хлопкового линта и целлюлоз

Физико-механические характеристики	Средневолокнистый		Тонковолокнистый	
	Линт	Целлюлоза	Линт	Целлюлоза
Средняя длина волокна линта, мм	7.30	1.56	7.70	1.69
Зрелость линта	94.70	-	95.72	-
Зольность линта	1.40	0.03	1.28	0.05-0.06
Зольные компоненты Железо, мг/кг	41	3	141	3
Кальций, мг/кг	1315	60	1414	120
Кремний, мг/кг	835	5	845	4
α-целлюлоза, %	94.60	99.3	95.68	99.75
β- целлюлоза, %	0.1	-	1.3	0.015
γ- целлюлоза, %	0.5	-	0.6	-
Содержание жировосковых веществ, %	0.80	0.0011	0.95	0.015
Лигнина	1.57	-	1.26	-
Средняя СП по медно-аммиачному раствору	3000	1150-1350	3300	1420-1600
Содержание низкомолекулярных веществ после фракционирования	-	5.95	-	2.52

Выводы. Успешное развитие технологии производства микрокристаллической целлюлозы – это путь для производства других продуктов с аналогичной структурой и свойствами, на основе которых будет создан новый раздел макромолекулярной химии - наука о полимерных микрокристаллах. Несомненно, в будущем области применения полимерных продуктов этого типа и особенно продуктов на основе целлюлозы будут непрерывно расширяться.

Список использованной литературы

1. Баттиста О.А. Микрокристаллическая целлюлоза в кн. Целлюлоза и её производные. Под ред. Байказа Н., Сегала Л.-М. Мир, 1974. Т. II. С. 412-419.
2. Патент США N2978446. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Баттиста О.А. Смей Р.А. 1965.
3. Боллс В. Хлопчатник в Египте. Ташкент. Огиз, 1937. 112 с.
4. Авт.с.вид NC829750 (СССР) Способ получения хлопковой целлюлозы Кадиров А.Н., Оpubл. в Б.И. 1981. №18.
5. Авт. свид. N1000314 (СССР) Способ получения микрокристаллической целлюлозы авт. Кадиров А.Н., Оpubл. в Б.И. 1990. №12.
6. Мухамадиева А., Назуруллаев Б., Рахматов А., Ястребинский А. Исследование долговечности хлопковых волокон в зависимости от формирования структуры // Изв. Ан. Тадж СССР отд. Физ-мат.геол.и хим.наук. 1970. №4 (38). С.24-27.
7. Ульмасова Б.Т. Физико-химические аспекты переработки низкосортных волокнистых отходов тонковолокнистого хлопка / Автореф дис. на соискание уч. степени канд техн.наук. Душанбе: Институт химии им В.И. Никитина, АН Республики Таджикистан, 1998. С. 26.
8. Усманов Х.У., Никанович Г.В. Надмолекулярная структура гидратцеллюлозных волокон. Ташкент: Фан, 1974. С.213-300.
9. Шарплез А. Деструкция целлюлозы и её производных волокон // Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байкльза, Л. Сегала. М.: Мир 1974. Т.2. С. 304-317.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ζ -ПОТЕНЦИАЛ КЛЕТОК ВОДРОСЛЕЙ *CHLORELLA VULGARIS*

Таттибаева Ж.А., Тажибаева С.М.

Казахстан, Алматы, Казахский национальный университет имени аль-Фараби

e-mail: jani-1989@mail.ru

Многочисленные исследования, посвященные рассмотрению возможности использования клеток микроорганизмов в качестве биосорбентов ионов металлов, ограничиваются оценкой их сорбционной способности и степени очистки воды. Однако для целенаправленного управления процессом адсорбции необходимо комплексное изучение свойств исходных клеток и влияния на них различных факторов. В этой связи изучено влияние pH среды на электрокинетический потенциал поверхности клеток водорослей *Chlorella vulgaris*.

Величина pH является важным фактором, определяющим форму нахождения ионов металлов в растворе и степень ионизации функциональных групп биополимеров клеток микроорганизмов [1]. pH существенно влияет на состояние раствора Cr (VI), а также распределение функциональных групп поверхности клеток микроорганизмов.

При изучении влияния pH среды на степень извлечения ионов Cr (VI) с помощью клеток водорослей *Chlorella vulgaris* показано, что эффективность удаления ионов Cr (VI) высока (94,2%) при низких значениях pH, а при более высоком значении pH степень извлечения значительно сократилась. Согласно [2], одной из причин лучшей адсорбционной способности, наблюдаемой при низких значениях pH и высокой концентрации протонов ($\text{pH} < 2$), может являться большое количество ионов H^+ , присутствующих при этих значениях pH. Они, в свою очередь, нейтрализуют отрицательно заряженные гидроксил группы ($-\text{OH}$), вызывающие препятствие для диффузии положительно заряженных дихромат-ионов. Выше pH 8 устойчивы только CrO_4^{2-} ионы и при снижении pH в области pH 3–5 равновесие переходит в дихромат в соответствии с общим равновесием. При еще более низких значениях pH образуются анионы $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. Таким образом, снижение pH приводит к образованию более полимеризованных видов оксида хрома. В кислых средах, таких как pH 2, HCrO_4^- является доминирующим ионом вместе с CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [3].

При низком pH частицы водоросли будут иметь положительный чистый заряд, потому что аминогруппы протонируются при pH 3 и будут сильные электростатические притяжения между положительно заряженными частицами клеток водорослей и отрицательным HCrO_4^- . Однако, при значении pH выше 3 чистый заряд на частицах водоросли становится отрицательно, поэтому адсорбционная емкость значительно уменьшается из-за электростатического отталкивания.

Влияние pH среды на дзета-потенциала поверхность клеток водоросли особенно важно, когда речь идет о взаимодействии клеток с различными ионами, так как электрический заряд поверхности биомассы управляет адсорбцией сорбатов [4]. Типичные изменения ионизационного состояния функциональных групп на поверхности клеточной стенки микроводорослей в зависимости от pH представлены кривой с уменьшением значений дзета-потенциала от +10 мВ в кислой среде до -35 мВ при значении pH 10. В кислой среде дзета-потенциал клеток положительный, а после pH 2,2 показывает отрицательный знак. При низких значениях pH положительно заряженные аминные группы притягивают анионы и отталкивают катионы, в то время как при более высоких pH отрицательно заряженные группы, например, гидроксильные и карбоксильные, действуют наоборот.

Таким образом, клетки водорослей *Chlorella vulgaris* обнаруживает pH-зависимость электрокинетического потенциала, типичную для белковых структур – с потерей заряда в изоэлектрической точке и изменением знака заряда после нее. Сохранение клетками знака заряда при столь значительных изменениях концентрации H^+ и OH^- - ионов в среде может

быть обусловлено наличием на их поверхности многозарядных анионов, предположительно фосфатных. Снижение ζ -потенциала клеток микроорганизмов при увеличении pH среды может быть связано с набуханием полисахаридной капсулы при подщелачивании среды в результате ионизации кислотных ионогенных групп макромолекул.

Список использованной литературы

1. Aniko K.P., Fereng K., Attila F., Timea P. Biosorption characteristics of *Spirulina* and *Chlorella* cells for the accumulation of heavy metals // J. Serb. Chem. Soc. 80 (3) (2015) 407–419. doi: 10.2298/JSC140321060P.
2. Gagrai M.K., Das C., Golder A.K. Non-ideal metal binding model for Cr (III) sorption using *Spirulina platensis* biomass: experimental and theoretical approach // Can. J. Chem. Eng. 91 (2013) 1904–1912. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.21772>
3. Yaghmaeian K., Jaafari J. Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (*Chlorella coloniales*) algae cells using response surface methodology (RSM) // Chemosphere. (2018) doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.205
4. Xie Y., Li H., Wang X., Ng I.-S., Lu Y., Jing K. Kinetic simulating of Cr (VI) removal by the waste *Chlorella vulgaris* biomass // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.02.016>

ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОБЛЕМЫ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Товасаров А.Д.

Республика Казахстан, г. Алматы, ТОО «Центрально-Азиатский институт экологических исследований», e-mail: adil@asianecology.kz

Задачи, стоящие перед химиками в условиях новых экономических отношений и возрастающих экологических проблем в Республике Казахстан и за его пределами, требуют интенсификации исследований в области получения ионообменных материалов. Предпочтение при этом отдается дешевому и доступному сырью, природным сорбентам, отходам различных производств и т.д. в особенности широкое внедрение минерального и углеродсодержащего сырья в различные отрасли промышленности и проблемы очистки окружающей среды делают необходимым получение и исследование новых сорбентов. Использование их в качестве минеральных носителей для получения ионообменных материалов является в настоящее время актуальной задачей.

Основным шагом на пути создания новых практически применимых ионитов является разработка способов их получения с использованием дешевого и доступного сырья, прежде всего природных сорбентов, которые широко распространены в Республике Казахстан и за его пределами. Модификация их могла бы значительно расширить области их применения.

В последнее время большое значение в научных исследованиях и в практике приобретают глинистые минералы – бентонит, глауконит, цеолит и перспективное углеродсодержащее минеральное сырье – шунгит. Запасы их в нашей стране огромны, а ряд физико-химических свойств позволяет им с успехом заменять дорогостоящие синтетические материалы. Для более эффективного и направленного использования природных сорбентов в промышленности необходимо располагать достоверными сведениями как о химии их поверхности, так и о способах ее модифицирования. При этом необходимо учитывать основные технологические принципы любых приемов модификации – малостадийность их производства, доступность (по источникам и ценам) сырья и материалов, совмещение химических и физических процессов с производством конечного продукта, экологическую чистоту производства.

Перспективной областью применения минерально-органических материалов является ионообменная технология. Однако, они не полностью удовлетворяют требованиям разнообразных технологических процессов. Ионообменными свойствами обладают и природные сорбенты. Обменная емкость их и селективность гораздо ниже, чем у органополимерных ионообменников. Используя различные сочетания природной подложки и полимера, можно варьировать свойствами данной системы в широких пределах в зависимости от их дальнейшего использования. Поэтому совмещение ценных свойств таких материалов является важной практической задачей.

Для полимеризации используют такие методы как прививочная полимеризация, полимеризация, индуцируемая различными видами излучений, полимеризация под действием различных инициаторов и катализаторов, а также в определенных случаях для проведения прививочной полимеризации необходимо сочетание нескольких методов.

Процессы полимеризации мономеров на поверхности различных материалов приобретают большое значение для решения целого ряда теоретических и прикладных задач. С помощью полимеризации получают различные мембраны (ионообменные, трековые, композиционные), жидкокристаллические среды с рядом специфических, оптических, фотоупругих и адгезионных свойств, композиционные материалы.

В результате полимеризации органических соединений на таких материалах, можно получить ионообменный материал с заданными физико-химическими свойствами, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с исходными реагентами.

СОРБЦИЯ РЕНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ И НАНОКОМПОЗИТАМИ НА ИХ ОСНОВЕ

Трошкина И.Д., Гакиев А.Л., Вей Мое Аунг, Тарганов И.Е.

Российская Федерация, Москва, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им.
Д.И. Менделеева», E-mail: tid@muctr.ru

Введение

Разработка и использование новых материалов и методов для глубокого и селективного извлечения микроколичеств редких и дефицитных элементов связано с их наличием в традиционном и нетрадиционном полиметалльном сырье. Среди таких элементов присутствуют такие, которые получают только попутно. К ним относится рений, который, благодаря своим уникальным физическим и химическим характеристикам, нашел широкое применение для создания жаропрочных суперсплавов, катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности, ответственных деталей в электронике.

В связи с редкостью и ограниченностью мировых запасов применение рения отличает особенность: он используется в тех отраслях промышленности, где его нельзя заменить.

Рений из низкоконцентрированных растворов, в которых он, как правило, находится в виде перренат-иона со степенью окисления +7, выделяют с помощью сорбции на слабоосновных и сильноосновных анионитах [1, 2].

Рециркуляцию его проводят из вторичного сырья: отработавших ресурс лопаток, турбин и катализаторов. Сорбционное концентрирование рения из образующегося товарного элюата возможно благодаря применению специфических сорбционных материалов, совмещающих свойства сорбентов и экстрагентов – ТВЭКСОВ и импрегнатов [1–4].

Из газовой фазы рений можно извлечь с помощью цеолитов [5].

Использование сорбционных методов для извлечения рения из различных по составу растворов началось с 1950-х годов. Для этих целей применяли в основном активированные угли марок КАД, БАУ и т.п., достаточно полно сорбирующие рений как из щелочных, так и из слабокислых растворов при pH 2–12 [1, 6]. Сорбцию проводили в колоннах или фильтрах с неподвижным слоем. Десорбцию рения из углей осуществляли 1–3 %-ными растворами соды или аммиака (2 н.) при повышенной температуре [6].

Относительно дешевые активированные угли используют для сорбционных процессов концентрирования рения из растворов, образующихся при переработке молибденовых руд [1], одного из основных сырьевых источников рения.

Рений – органофильный элемент, что делает целесообразным проведение исследований по сорбции его углеродными волокнистыми материалами, скорость насыщения на которых значительно выше, чем на углях; углеродными материалами, модифицированными добавками для повышения селективности и емкости.

В работе представлен краткий обзор результатов по сорбции рения из сернокислых растворов углеродными материалами различного типа: активированными углями на основе отходов; волокнистыми углеродными материалами, в том числе хитозансодержащими; активированными углями, модифицированными углеродными нанотрубками.

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева. Используемые материалы получены сотрудниками российских организаций, упомянутых в тексте.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие углеродные материалы.

1. *Активированные угли (АУ)* на основе отходов дерево- и зерноперерабатывающей промышленности: СУ, СН-Г, НС-Г, НС-п, СУ-Н, ГС и РС и отходов синтетических мономеров: ФТД-Д, ПФТ и ФАС (ЭНПО «Неорганика»). Также были использованы

активированные угли ДАС (из антрацита) и ВСК (из скорлупы кокосового ореха) (ЭНПО «Неорганика»).

2. *Волокнистые углеродные материалы:* Актилен (марка Б, ЛенНИИ «Химволокно») в виде жгутового волокна с удельной поверхностью 800-1500 м²/г, тканый сорбционно-активный Бусофит Т (Светлогорское ПО «Химволокно») в виде ленты (объем пор по парам бензола – 0,55 см³/г), а также углеродные волокна, модифицированные хитозаном производства ЗАО «Восток-Бор», ТУ 9289-092-00472124-99. Модифицирование проводили как в катодной и анодной областях поляризации, так и при потенциале разомкнутой цепи (без поляризации) (разработчик – д.т.н., с.н.с. Земскова Л.А. (Институт химии Дальневосточного отделения РАН).

3. *Активированные угли, модифицированные углеродными нанотрубками.* В качестве исходного угля использовали уголь марки NWC (AQUACARB 207C, Chemviron Carbon, UK), со следующими характеристиками: насыпная плотность 1150–1350 м²/г, адсорбционная емкость по метиленовому синему 230–270 мг/г, насыпная плотность 0,47–0,51 г/см². Уголь этой марки был модифицирован углеродными нанотрубками методом, разработанным Бураковым А.Е. (Тамбовский государственный технический университет) [7].

Эксперименты по сорбционному извлечению рения проводили в статических условиях из сернокислых растворов или сернокислых растворов с добавлением хлорид-ионов ([SO₄²⁻], 10 г/л; [Cl⁻], 1 г/л), с кислотностью, соответствующей рН 2. Концентрация рения составляла 10-20 мг/л. Соотношение фаз углеродный материал : раствор во время сорбции рения составило 1:200 ÷ 1:1000 (г : мл).

Кинетику сорбции рения изучали методом ограниченного объема раствора.

Сорбция рения активированными углями

В статических условиях получены равновесные характеристики сорбции рения АУ на основе отходов различных производств (таблица 1).

Таблица 1. Сорбция рения активированными углями из сернокислых растворов

АУ	Емкость по рению		Коэффициент распределения K _d , мл/г	Степень сорбции рения, %
	мг/г	ммоль/г·10 ³		
СН-Г	7,6	40,8	1620	76
СУ	7,2	38,7	1310	72
НС-п	0,8	4,3	43,5	8
НС-г	1,6	8,6	95,8	16
СУ-н	0,7	3,8	37,8	7
РС	0,7	3,8	37,8	7
ГС	1,2	6,4	61,8	12
ФАС	9,7	52	19400	97
ФТД-Д	9,2	49	5750	92

Условия: концентрация рения в исходном растворе – 0,02 г/л, рН 2, соотношение фаз Т:Ж=1:500 (г/мл)

Десорбцию рения изучали с активированных углей, обладающих высокими емкостными показателями (таблица 2).

Таблица 2. Десорбция рения с активированных углей раствором аммиака

АУ	Исходная емкость по рению		Концентрация рения в элюате		Коэффициент распределения K_d , г/д	Степень десорбции рения, %
	мг/г	ммоль/г·10 ³	мг/л	ммоль/л·10 ³		
СН-Г	7,6	40,8	84,0	451	11,0	66
СУ	7,2	38,7	90,0	483	12,5	75
ФАС	9,7	52	93,3	501	9,6	58
ФТД-Д	9,2	49	95,0	510	10,3	62

Условия: концентрация аммиака – 8 %, соотношение фаз Т:Ж=1:5 (г/мл)

Изотермы сорбции углями СН-г, СУ, ФАС и ФТД-Д линейны и описываются уравнением Генри, константы Генри (л/г) составили 0,93; 0,99; 2,35; 0,75, соответственно.

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика сорбции рения этими углями: эффективные коэффициенты диффузии, рассчитанные с учетом времени полусорбции, (м²/с) составили $1,1 \cdot 10^{-12}$; $7,1 \cdot 10^{-13}$; $6,3 \cdot 10^{-14}$ и $3,1 \cdot 10^{-14}$ [8].

В экспериментах по сорбции рения активированными углями ВСК, ДАС и ПФТ из серноокисло-хлоридного раствора (см. условия таблицы 3) показано, что наибольшие коэффициенты распределения рения наблюдаются при использовании углей ДАС и ПФТ [9, 10].

Изотерма сорбции рения углем ДАС имеет выпуклую форму, остальными углями – линейную. Константа Ленгмюра, определенная по данным анаморфозы изотермы адсорбции рения углем ДАС, составила (2,3±0,16) л/моль, максимальная емкость по рению – 0,522 ммоль/г. Линейные изотермы сорбции рения углями ПФТ и ВСК описываются уравнением Генри с константами 2500 и 317 мл/г.

Кинетику сорбции рения углями изучали методом ограниченного объема раствора. Рассчитанные по уравнениям кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка, а также модели Еловича и внутридиффузионной модели Вебера-Морриса константы скоростей представлены в таблице 3.

Таблица 3. Константы скорости сорбции рения углями ДАС, ПФТ и ВСК

АУ	Модель псевдопервого порядка		Модель псевдовторого порядка		Модель Еловича		Модель внутренней диффузии	
	k_1	R^2	k_2	R^2	β	R^2	K_p	R^2
	1/мин		г·(ммоль·мин) ⁻¹		г·ммоль ⁻¹		мг/г	
ДАС	0,018	0,9981	122	0,9882	0,011	0,9861	1,52	0,9761
ПФТ	0,023	0,9322	21,3	0,9991	0,01	0,9643	1,5	0,8472
ВСК	0,024	0,8443	24,4	0,9773	0,014	0,9291	1,15	0,8091

Условия: состав раствора: [Re] – 20 мг/л, [SO₄]²⁻ – 10 г/л, [Cl⁻] – 1 г/л, pH 2

Кинетические данные адекватно описываются уравнением модели псевдовторого порядка. Значение кажущейся энергии активации при сорбции рения углями ДАС, ПФТ и ВСК (18,0, 8,75 и 1,52 кДж/моль) в диапазоне температур 293÷333 К свидетельствует о

протекании сорбции в диффузионной области. С учетом времени полусорбции были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения в углях. Их порядок – 10^{-11} м²/с подтверждает диффузионный характер сорбции.

Сорбция рения волокнистыми углеродными материалами

Одним из основных недостатков активированных углей и анионитов является относительно низкая скорость извлечения рения. Использование волокнистых углеродных материалов (например, Актилена, Бусофита) способствует увеличению скорости сорбции.

Сорбенты на основе биополимерных материалов природного происхождения перспективны из-за возможности перехода на возобновляемое сырье для их получения и более низкой стоимости по сравнению с ионообменными смолами. Хитин и хитозан, биополимеры, в состав которых входят азотсодержащие ионогенные группы, могут быть востребованы для сорбции рения.

В работе изучены сорбционные характеристики сорбции рения углеродными волокнистыми материалами на основе Бусофита и Актилена, модифицированными хитозаном в катодной, анодной областях поляризации и при потенциале разомкнутой цепи (без поляризации). Наибольшая емкость по рению хитозан-углеродным материалом на основе Бусофита составила 18,5 мг/г (+600 мВ) и 17,9 мг/г (без поляризации); на основе Актилена – 19,3 мг/г (+900 мВ) и 20 мг/г (без поляризации).

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована поверхность Актилена и Актилена, модифицированного хитозаном, и установлено, что поверхность исходного Актилена (с мезо- и макропорами диаметром 50-200 нм) при модифицировании в области анодных и катодных потенциалов характеризуется широко развитой системой макропор с размерами от 100 до 600 нм. При катодной модификации пленка хитозана обволакивает волокна, образуя «наросты». Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено наличие протонированных аминогрупп $-NH_3^+$ на поверхности материалов, полученных в анодной области поляризации [11].

Изотермы сорбции рения хитозан-углеродными материалами на основе Бусофита и Актилена, полученными в анодной области (+600 мВ) имеют выпуклую форму и описываются уравнением Ленгмюра. Максимальная емкость по рению составила 85,6 и 62,5 мг/г, соответственно, константы Ленгмюра – 73 и $1,9 \cdot 10^3$ мл/мг.

Кинетические характеристики модифицированных материалов на основе Бусофита и Актилена сравнимы. Наилучшими параметрами обладают материалы, полученные при +600 мВ. Время полусорбции $\tau_{0,5}$ составляет 3 и 5 мин. соответственно. Модификация приводит к значительному увеличению скорости рения по сравнению с использованием исходных Бусофита ($\tau_{0,5}$ – 65 мин.) и Актилена ($\tau_{0,5}$ – 35 мин.).

Предложены возможные механизмы сорбции рения, среди которых наиболее вероятен механизм электростатического взаимодействия перренат-ионов с протонированными аминогруппами хитозана.

Сорбция рения активированными углями, модифицированными углеродными нанотрубками

Морфологию поверхности наномодифицированного АУ изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что диаметр УНТ составляет 15–25 нм, материал не содержит неструктурированного углерода, имеются частицы катализатора диаметром 10–20 нм. Наномодифицирование повлияло на степень упорядоченности углеродной структуры. Термогравиметрические и дифференциально-сканирующие кривые наномодифицированного угля NWC-Z показывают, что для обоих типов углей наблюдается схожий характер деструкции. Изменения массы исходного угля начинаются в диапазоне 100–150 °С. Модифицированный уголь имеет те же характеристики термостабильности, но без выраженного выхода влаги на начальном этапе температурного нагрева.

Изотерма сорбции рения углем NWC-Z линейна и описывается уравнением Генри с

константой 180 мг/г. Время установления равновесия составляет около 120 мин.

Обработку кинетических данных сорбции рения проводили с использованием известных кинетических моделей: псевдопервого, псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии [12-14].

На рисунке представлены данные, полученные линеаризацией по уравнению Еловича.

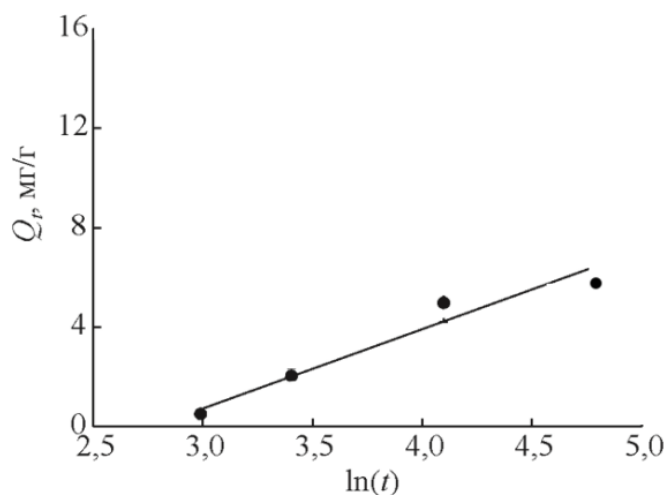


Рисунок. Моделирование кинетики сорбции ионов Re на модифицированном угле NWC-Z по уравнению Еловича

В таблице 4 приведены значения констант скорости рения, рассчитанные по различным кинетическим моделям [12-14].

Таблица 4. Константы скорости рения при сорбции наномодифицированным углем

Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок		Внутренняя диффузия		Модель Еловича	
$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1/2,302)t$		$1/Q_t = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t$		$Q_t = k_{id} t^{0,5} + C$		$Q_\tau = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \tau,$	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}$	R^2	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
0,00156	0,859	0,00101	0,158	0,845	0,889	0,883	0,970

Обозначения: Q_e – равновесная сорбционная емкость, мг/г, Q_t – сорбционная емкость в момент времени t , мг/г; C – константа, мг/г; α – начальная скорость сорбционного процесса, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; β – константа скорости Еловича, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$; τ – время, мин.

Значения коэффициентов корреляции, как видно из данных таблицы 4, свидетельствуют о том, что кинетические данные по сорбции рения наномодифицированным углем лучше описываются моделью Еловича ($R^2 = 0,970$), что свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности угля NWC-Z.

Заключение

Рений – органотфильный элемент. Это подтверждается его склонностью к сорбции углеродными материалами. Убывание равновесной емкости, рассчитанной по данным сорбции рения из сернокислых растворов (рН 2) лучшими активированными углями, изготовленными с использованием отходов дерево- и зерноперерабатывающей промышленности (серии СН, НС, СУ, РС и ГС), а также синтетических мономеров (марки

ФТД и ФАС), происходит в ряду: ФАС > ФТД-Д > СН-г > СУ. Наибольшие коэффициенты распределения рения при сорбции активированными углями ВСК, ДАС и ПФТ наблюдаются при использовании углей ДАС и ПФТ. Изотерма сорбции перренат-иона углем ДАС из сернокисло-хлоридных растворов (рН 2) описывается уравнением Ленгмюра с константой 2,31 л/моль, углями ПФТ – уравнением Генри с константой 2500 мл/г. Обработка данных интегральных кинетических кривых сорбции рения, полученных методом ограниченного объема раствора в температурном интервале 20÷60°С, по уравнениям моделей псевдопервого и псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии показала, что с более высокой степенью корреляции сорбция рения углями ПФТ, ВСК и ДАС описывается с помощью модели псевдвторого порядка. Среднее значение кажущейся энергии активации сорбции рения углями ДАС, ПФТ и ВСК составляет (0,87–18,0) кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном характере процесса.

Использование другого типа углеродных материалов – волокон позволяет увеличить скорость извлечения рения. Модификация их природным биополимером (хитозаном) в катодной, анодной областях поляризации и при потенциале разомкнутой цепи (без поляризации) приводит к улучшению равновесных и кинетических характеристик сорбента. Изотермы сорбции рения хитозан-углеродными материалами на основе Бусофита и Актилена, полученными в анодной области (+600 мВ) описываются уравнением Ленгмюра. Максимальная емкость по рению составила 85,6 и 62,5 мг/г, соответственно, константы Ленгмюра – 73 и $1,9 \cdot 10^3$ мл/мг. Кинетические характеристики модифицированных материалов на основе Бусофита и Актилена сравнимы. Наилучшими параметрами обладают материалы, полученные при +600 мВ. Время полусорбции $\tau_{0,5}$ составляет 3 и 5 мин. соответственно по сравнению с использованием исходных Бусофита ($\tau_{0,5}$ – 65 мин.) и Актилена ($\tau_{0,5}$ – 35 мин.). Наиболее вероятным механизмом сорбции рения может рассматриваться электростатическое взаимодействие перренат-ионов с протонированными аминогруппами хитозана.

Наномодифицирование активированного угля углеродными нанотрубками повлияло на степень упорядоченности углеродной структуры. Изотерма сорбции рения модифицированным углем NWC-Z линейна и описывается уравнением Генри с константой 180 мл/г, время установления равновесия составляет ~120 мин. Обработка интегральных кинетических кривых по различным кинетическим моделям позволила установить, что для описания наиболее пригодна модель Еловича ($R^2 = 0,970$), которая свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности этого угля.

Авторы выражают благодарность доктору технических наук, профессору Мухину Виктору Михайловичу, доктору химических наук, старшему научному сотруднику Земсковой Ларисе Алексеевне, кандидату технических наук, доценту Бураковой Ирине Владимировне за предоставленные образцы углеродных материалов и консультативную помощь при проведении работы.

Список литературы

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
2. Блохин А.А., Михайленко М.А. Процессы ионообменной сорбции в гидрометаллургии рения // Цв. металлы. 2019. Т. 10. С. 18-27.
3. Korovin V., Shestak Y., Pogorelov Yu., Cortina J.L. Solvent extraction and liquid membranes: fundamentals and applications in new materials. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2008. P. 278–299.
4. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов // Рос. химич. журнал. 2017. Т. 61. Вып. 4. С. 54–65.
5. Кельцев Н.В., Толстикова М.Г. Извлечение семиоксида рения из газовых потоков твердыми сорбентами // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1979. Вып. 109. С. 10-12.

6. Лебедев К.Б. Рений. М.: Metallurgizdat, 1963. 207 с.
7. Бураков А.Е., Буракова Е.А., Ткачев А.Г., Буракова И.В., Туголуков Е.Н. Повышение качественных характеристик адсорбентов при формировании поверхностной структуры углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов // Сорбционные и хроматографические процессы, 2013. Т. 13. Вып. 3. С. 334–342.
8. Ушанова О.Н., Шве Хла Пью, Мухин В.М., Зубова И.Д., Гирда Т.В. Извлечение рения из серноокислых растворов активными углями // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2005. № 3. С. 38-41.
9. Вей Мое Аунг, Тарганов И.Е., Трошкина И.Д. Адсорбция рения активированными углями различного происхождения // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934-2000): Сб. тезисов / под ред. Г.В. Черновой; Институт технической химии УРО РАН – филиал ПФИЦ Уро РАН. - Пермь, 2019. 221 с. С. 181.
10. Вей Мое Аунг, Марченко М.В., Трошкина И.Д. Адсорбция рения из серноокислоридных растворов активированными углями различного происхождения // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 9 (219). С. 40-42.
11. Плевака А.В., Трошкина И.Д., Земскова Л.А., Войт А.В. Сорбция рения хитозан-углеродными волокнистыми материалами // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 7. С. 1229-1232.
12. Lagergren S. // Kung Sven Vetem Hand. 1898. Vol. 24. N. 1. Pp. 39-45.
13. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // J. of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 681-689.
14. Tran H.N., You S.-J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review // Water Research. 2017. Vol. 120. P. 88-116. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI) АНИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА И БЕНЗИЛАМИНА

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

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

e-mail: sebas273@mail.ru

В связи с продолжающимся ростом антропогенной нагрузки на природную среду происходит загрязнение водных ресурсов различными токсикантами, в том числе соединениями тяжелых металлов [1]. Набор «тяжелых металлов» во многом совпадает с перечнем «микроэлементов». К числу таких металлов относят: хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, галлий, германий, молибден, кадмий, олово, сурьму, теллур, вольфрам, ртуть, таллий, свинец, висмут [2]. Хром, вследствие своей токсичности, относится к микроэлементам, содержание которых в сточной и питьевой водах должно быть строго нормировано. Он является биологически активным элементом, входит в состав многих ферментов, участвует в построении ДНК [2]. Хром необходим организму для нормального углеводного и липидного метаболизма. Его недостаток, например, приводит как к непереносимости глюкозы, так и к снижению эффективности действия инсулина [1]. Токсичные свойства хрома зависят от формы его нахождения в окружающей среде. Соединения шестивалентного хрома обладают большей растворимостью и поэтому более биодоступны по сравнению с трехвалентным хромом. Хром (VI) вследствие его более высокого окислительного потенциала и легкости проникновения через биологические мембраны повреждает слизистые оболочки, почки и относится к канцерогенным веществам, поэтому его содержание в поверхностных водах нормируется. Уже при концентрации ионов хрома 0,001 г/л он накапливается в организме рыб, а его токсическое действие на водную микрофлору проявляется даже при существенно меньших концентрациях, начиная с сотых долей миллиграмма в литре [3]. Для водных объектов рыбохозяйственного значения ПДК растворенного шестивалентного хрома составляет 0,02 мг/л, для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК – 0,05 мг/л [2].

Проблема очистки стоков, содержащих высокотоксичные и дорогостоящие соли шестивалентного хрома, вызывает трудности у многих предприятий, производящих или использующих эти соли. Загрязнение водных объектов соединениями хрома обусловлено их выносом со сточными водами текстильных и кожевенных фабрик, а также химических производств, занимающихся переработкой хромитовых руд [2]. Большинство машиностроительных предприятий в своем составе имеют гальванические цеха или технологические участки нанесения гальванопокрытий [3, 4]. Гальванические производства являются одними из крупных потребителей цветных металлов и воды и отличаются высокими объемами жидких отходов. К наибольшему загрязнению природных вод соединениями хрома приводит недостаточно тщательная очистка промывных вод цехов и участков хромирования машиностроительных предприятий.

Удаление ионов шестивалентного хрома из производственных сточных вод необходимо в связи с тем, что, попадая со сточными водами в водоемы, соединения хрома губительно действуют на флору и фауну, ухудшают органолептические свойства воды, тормозят процессы самоочищения водоемов [5]. В настоящее время разработаны и внедрены в практику различные способы очистки воды от ионов хрома (VI): химические (реагентные), сорбционные, флотационные, электрохимические и биологические. К перспективным методам относятся сорбция и ионный обмен, использование которых особенно эффективно для доочистки, или при малом содержании хрома. Применение ионитов имеет важное значение для разработки технологической схемы оборотного водопользования, что позволит уменьшить затраты свежей воды, снизить потери соединений хрома и тем самым решить ряд экологических проблем. Поэтому является актуальным создание ионообменных материалов,

обладающих высокими сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к ионам шестивалентного хрома.

Нами из анилина (А), бензиламина (АБ) и эпихлоргидрина (ЭХГ) синтезированы эпоксиамины, конденсацией которых с полиэтиленимином (ПЭИ) и полиэтиленполиамином (ПЭПА) получены новые полифункциональные аниониты А-ЭХГ-ПЭПА, А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ.

Цель работы – изучение сорбции ионов хрома (VI) анионитами на основе эпихлоргидрина и различных аминов из модельных растворов бихромата калия.

Экспериментальная часть.

Сорбцию ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ анионитами А-ЭХГ-ПЭПА, А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ в ОН-форме (размер зерна 0,5–1мм) изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1: 400, комнатной температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, варьируя концентрацию хрома в растворах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ от 0,205 до 2,184 г/л и изменяя их кислотность в пределах рН от 2,0 до 5,0 добавлением 0,1 н растворов H_2SO_4 или NaOH . Продолжительность контакта сорбента с растворами составляла от 1 ч до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ квалификации «х.ч».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций растворов, которые определяли методом классической полярографии на фоне 0,1 н КОН по волне восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E_{1/2} = -1,17 \text{ В}$). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 минут. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение.

Результаты исследования влияния концентрации и рН растворов бихромата калия, а также продолжительности их контакта с анионитами А-ЭХГ-ПЭПА, А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ на сорбционные свойства ионообменников представлены на рис. 1 – 3.

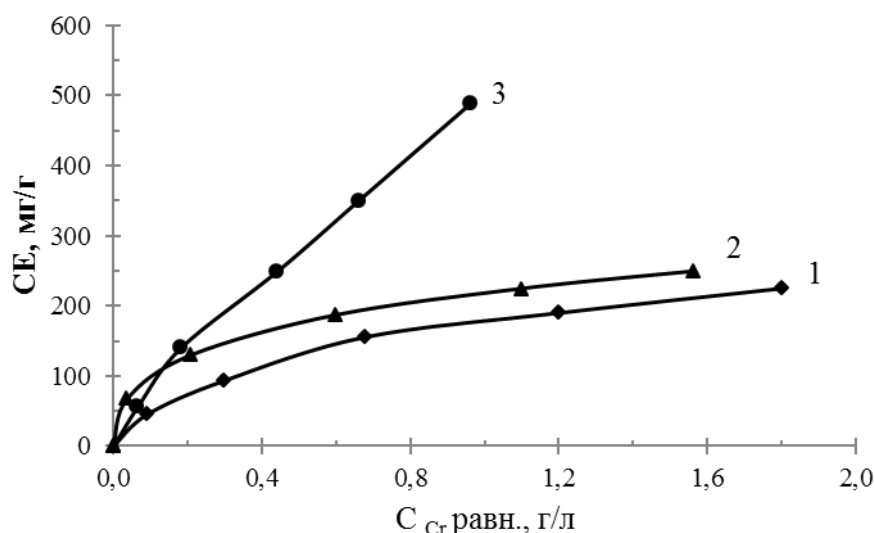
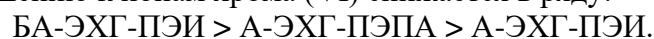


Рисунок 1. Изотермы сорбции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1), А-ЭХГ-ПЭПА (2) и БА-ЭХГ-ПЭИ (3). Продолжительность контакта 7 суток.

Изотермы сорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ новыми анионитами (рис. 1) показывают, что их избирательность по отношению к ионам хрома (VI) снижается в ряду:



Наибольшие значения СЕ при извлечении бихромат-ионов из растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, содержащего 2,2 г/л хрома (рН 4,5), равняются соответственно 488,8; 249,6 и 225,2 мг/г.

Однако в области меньших концентраций при содержании 0,2 г/л хрома более высокая степень извлечения ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (82,6 %) наблюдается у анионита А-ЭХГ-ПЭПА. У ионообменников А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ в этих условиях она составляет 55,6 и 68,3 %, соответственно. Следует отметить, что повышение концентрации ионов хрома (VI) в растворах $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ менее всего сказывается на их извлечении анионитом БА-ЭХГ-ПЭИ. Так при увеличении содержания хрома от 0,2 до 2,2 г/л степень извлечения им ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ снижается с 68,3 до 56,0 %. Для других анионитов при этом происходит более значительное уменьшение степени извлечения ионов хрома (VI): для А-ЭХГ-ПЭИ – с 55,6 до 32,2 %, для А-ЭХГ-ПЭПА – с 82,6 до 28,6 %.

Одним из определяющих факторов, влияющих на сорбцию ионов металлов, для ряда сорбентов является кислотно-основная характеристика растворов [4, 5]. Известно, что в зависимости от величины рН шестивалентный хром находится в виде различных ионов. Так, при $\text{pH} < 7$ растворы солей хрома (VI) содержат ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- и CrO_4^{2-} , при $\text{pH} > 7$ – HCrO_4^- и CrO_4^{2-} . В 0,5 – 2,0 н растворах H_2SO_4 образуются анионы $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. При использовании древесных опилок для очистки вод от ионов хрома (VI) установлено [5], что при $\text{pH} < 2$ развиваются окислительно-восстановительные процессы с переходом Cr^{6+} в Cr^{3+} . В интервале $3 \leq \text{pH} < 7$ протекает процесс сорбции ионов хрома (VI), а при $\text{pH} \geq 7$ они практически не сорбируются.

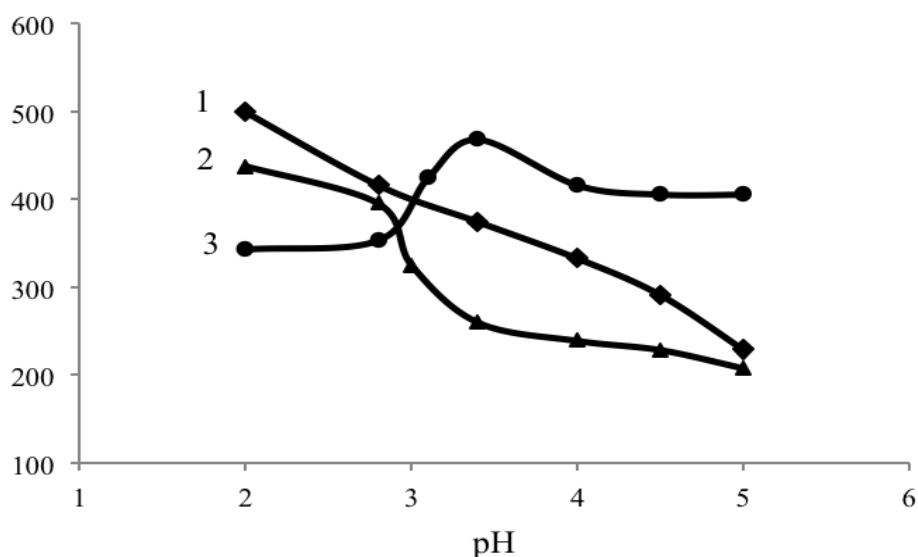
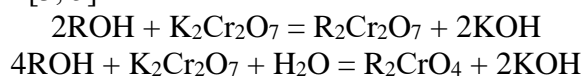


Рисунок 2. Влияние кислотности растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($C_{\text{Cr}} = 2,1$ г/л) на сорбцию ионов хрома (VI) анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1), А-ЭХГ-ПЭПА (2) и БА-ЭХГ-ПЭИ (3).

Продолжительность контакта 7 суток

Из рис. 2, где представлена зависимость сорбции бихромат-ионов анионитами от кислотности растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, видно, что оптимальным значением рН для их извлечения ионитами А-ЭХГ-ПЭПА и А-ЭХГ-ПЭИ является 2,0, а БА-ЭХГ-ПЭИ – 3,4. В этих условиях СЕ этих анионитов равняется соответственно 499,2; 436,8 и 468,0 мг Сг/г.

Предположительно поглощение бихромат-ионов синтезированными анионитами в ОН-форме происходит таким же образом, как и промышленным анионитом ЭДЭ-10П, в зависимости от рН по схемам [3, 5]:



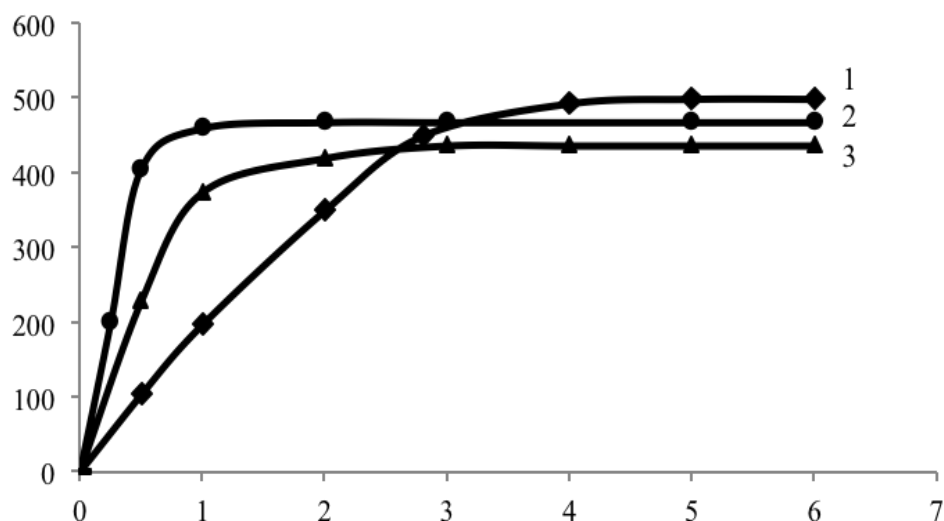


Рисунок 3. Кинетические кривые сорбции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1), А-ЭХГ-ПЭПА (2) и БА-ЭХГ-ПЭИ (3) из растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Из кинетических кривых сорбции бихромат-ионов анионообменниками (рис. 3) следует, что равновесное состояние между раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($C_{\text{Cr}} = 2,1$ г/л) и анионитами БА-ЭХГ-ПЭИ, А-ЭХГ-ПЭИ и А-ЭХГ-ПЭПА достигается соответственно за 1, 3 и 5 ч.

Известно [4], что лучшими результатами сорбции ионов хрома (VI) на промышленном макропористом анионите АМ-2б, содержащим бензилдиметиламинные и дибензилдиметиламмониевые функциональные группы, получены при кислой обработке сорбента и pH 4. При концентрации исходного раствора 4000 мг $\text{CrO}_3/\text{дм}^3$ его СОВ составляет 350 мг $\text{CrO}_3/\text{г}$ (182 мг $\text{Cr}/\text{г}$), а при концентрации исходного раствора 2000 мг $\text{CrO}_3/\text{дм}^3$ она не превышает 200 мг $\text{CrO}_3/\text{г}$ (104 мг $\text{Cr}/\text{г}$). Обменная емкость промышленного гелевого анионита марки АМП при сорбции ионов Cr (VI) из раствора, содержащего $2,56$ г/дм³ хрома (pH 0-2) и соотношении анионит : раствор 1 : 100 равняется 240 мг/г [5].

Выводы

Показана эффективность извлечения ионов хрома (VI) из модельных растворов бихромата калия новыми анионитами на основе эпоксицианированных производных анилина и бензиламина. Установлено, что по своим сорбционным свойствам они в 2-4 раза превосходят промышленные анионообменники макропористой и гелевой структуры.

Список использованной литературы

1. Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х. Исследование процесса сорбции ионов хрома (III) и хрома (VI) из воды активированными углеродными сорбентами // Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14, № 2. С. 385 – 388.
2. Дину М.И. Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. 2009. № 55. С. 44-45.
3. Хоан Куок Чан, Карапун М.Ю. Накопление ионов хрома (Cr^{6+}) водными макрофитами при различных значениях водородного показателя // Естественные науки. 2011. № 4 (37). С. 47 – 52.
4. Кравцов Е.Е., Глинина Е.Г., Булахтина Е.В., Лебедева А.П., Хаметов Р.Р., Тимошук А.В. Изучение комбинированного способа очистки растворов от хрома // Вестник АГТУ. 2004. № 4 (23). С. 20 – 23.
5. Озерьянская В.В., Рыбалкина И.С., Филипенко Н.Л., Медведева В.А. Исследование процессов очистки хромсодержащих гальванических стоков комбинацией реагентного и флотационного методов // Вестник ДГТУ. 2011. Т. 11, № 8 (59), вып. 2. С. 1385 – 1390.

СИНТЕЗ НИТРИЛОВ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ РЕДОКСИОНИТОВ

Югай О.К., Михайловская Т.П., Кадирбеков К.А.

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

Реакция окислительного аммонолиза изомерных метилпиридинов является эффективным методом синтеза нитрилов соответствующих пиридинкарбонových кислот [1], которые находят широкое применение как физиологически активные вещества и мономеры для синтеза полимеров различного назначения. Нитрилы пиридинкарбонových кислот используются в синтезе различных ионитов для сорбции ионов переходных и драгоценных металлов [2]. Однако особый интерес представляют особенности строения нитрилов, их способность не только образовывать высокомолекулярные соединения с системой сопряженных связей, но и наличие функциональных групп, которые позволяют участвовать в комплексообразовании, ионном обмене и окислительно-восстановительных процессах. В [3,4] представлено использование нитрилов пиридинкарбонových кислот в синтезе редоксионитов с улучшенными свойствами, такими как высокая термостойкость и более ярко выраженными окислительно-восстановительными свойствами.

Были изучены свойства оксидного ванадий-титан-оловянного катализатора в окислительном аммонолизе 3- и 4-метилпиридинов в сопоставимых условиях. Катализатор был приготовлен смешением оксидов металлов в соотношении $V_2O_5:TiO_2:SnO_2=1:4:4$, сформован на ручном прессе и подвергнут термообработке.

Окислительный аммонолиз метилпиридинов проводили на лабораторной установке проточного типа при широком варьировании условий реакции. Показано, что оксидный ванадий-титан-оловянный катализатор проявил высокую активность и селективность при синтезе нитрилов. На рисунке представлены результаты опытов по синтезу изомерных оксидов при соотношении исходных веществ метилпиридин: $O_2:NH_3=1:40:3$.

Как следует из полученных экспериментов конверсия 3-метилпиридина составляла 60-95% при селективности образования нитрила никотиновой кислоты 90-95 % в температурном диапазоне от 270 до 310 °С.

При окислительном аммонолизе 4-метилпиридина катализатор проявил большую активность, так, рабочие температуры были ниже, чем для 3-метилпиридина. Конверсия 4-метилпиридина в 80 % была достигнута при 250 °С, на 20 градусов ниже, чем при окислительном аммонолизе 3-метилпиридина. Селективность образования нитрила 4-пиридинкарбоновой кислоты достигала до 97,5 %.

Установлено, что синтезированный тройной оксидный катализатор проявил высокую активность и эффективность, позволив добиться высокой конверсии исходного метилпиридина, а также получать целевые нитрилы пиридинкарбонových кислот с селективностью образования до 90,0-97,5 %.

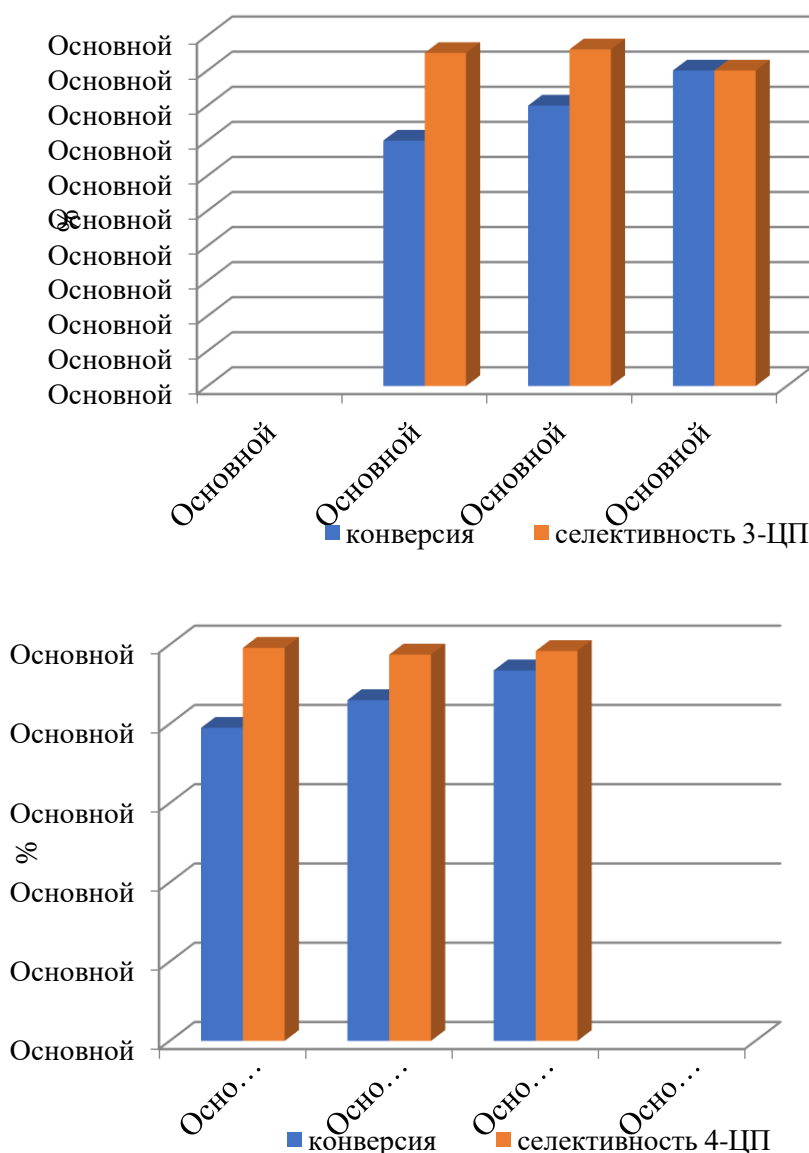


Рисунок. Влияние температуры на конверсию метилпиридина и селективность образования соответствующих нитрилов пиридинкарбоновых кислот в окислительном аммонолизе 3- и 4-метилпиридинов

Список использованной литературы

1. Суворов Б.В. Окислительный аммонолиз органических соединений. Алма-Ата: Наука. 1971. 210 с.
2. Патент № 5531 (РК), приор.01.11.95. МПК⁷ C08F 212/08,8/30, C08J 5/20, G01N 30/48. Способ получения циан-пиридинсодержащих ионитов для сорбции ионов переходных и драгоценных металлов./ Е.Е.Ергожин, Р.Арипжанов, Р.Б.Атшабарова, К.Х.Тастанов, Б.В.Суворов, Н.А.Белова. Оpubл. бюл. № 12. 2001.
3. Патент № 8816 (РК), приор. 27.07.98. МПК⁷ C08G 73/00, 73/06. Пиридиновые редоксиониты и способ их получения. / Е.Е.Ергожин, Б.А.Мухитдинова, В.В.Шалыгина, Д.Х.Сембаев, Н.А.Белова, Н.А.Долгова. Оpubл. бюл. № 4. 2002.
4. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шалыгина В.В., Шекеев Б.Ж., Сартбаева К.М. Редокс-иониты на основе нитрилов пиридинкарбоновых кислот // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 6. С. 1001-1006.

**Секция 3.
Современные проблемы развития
производства химической продукции и
нефтехимии**

ВТОРИЧНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ РАСТЕНИЙ – ОСНОВА НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЙ

Адекенов С.М.

г. Караганда, АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,
e-mail: info@phyto.kz

Растения, как возобновляемый материал, являются потенциальным источником новых природных соединений, обладающих широким спектром фармакологической активности.

На территории Республики Казахстан произрастает более 6000 видов растений, из них более 1400 видов являются лекарственными, а 667 видов относятся к эндемичным.

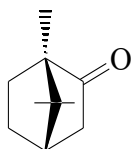
В АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия» в течение ряда лет проводится химическое изучение 530 видов растений, из которых выделены более 1000 природных соединений, на их основе синтезированы 2000 новых производных.

Эфиромасличные растения являются одним из перспективных источников биологически активных соединений. Как возобновляемое сырье для поиска новых лекарственных веществ в эфирных маслах интерес представляют растения семейства *Apiaceae*, *Asteraceae*, *Caryophyllaceae*, *Lamiaceae*, *Pinaceae*. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии изучен компонентный состав эфирных масел 62 видов растений родов *Achillea* L., *Ajania* Poljak., *Artemisia* L., *Doronicum* L., *Matricaria* L., *Pulicaria* Gaertn., *Stizolophus* Cass., *Tanacetum* L.

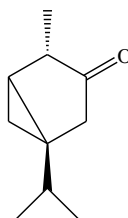
В результате исследования эфирных масел растений семейства *Asteraceae* идентифицировано свыше 450 соединений, более 30 из них являются основными. Среди потенциальных эфиромасличных растений особое место занимают виды полыни (*Artemisia* L.), основными компонентами эфирных масел которых являются 1,8-цинеол (1), камфора (2), β-туйон (3), хамазулен (4).



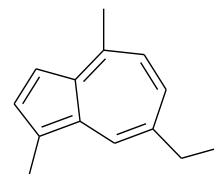
(1)



(2)



(3)



(4)

Эфирные масла изученных нами видов растений являются потенциальными источниками антибактериальных, противогрибковых, ранозаживляющих, противовоспалительных, противотуберкулезных средств.

На основе субстанции эфирного масла полыни гладкой (*Artemisia glabella* Kar.rt.Kir.), основным компонентом которого является 1,8-цинеол (1), разработан противотуберкулезный, антимикробный, противовоспалительный спрей "Эферол" [1].

Эфирное масло полыни цитварной (*Artemisia cina* Berg.ex Poljak) является субстанцией противовоспалительной, противогрибковой мази "Дарменин" [2].

На основе биологически активного эфирного масла аянии кустарничковой (*Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak), основным компонентом которого является хамазулен (4) - до 44%, разработана мазь «Аяфрол», обладающая антибактериальным, противовоспалительным и ранозаживляющим действием [3].

В последнее время наблюдается повышенный интерес к сесквитерпеновым γ-лактонам как доступным и возобновляемым материалом для разработки новых лекарственных субстанций. В настоящее время из природных источников выделены и описаны более 8000 сесквитерпеновых лактонов, большинство из которых обладают противоопухолевой,

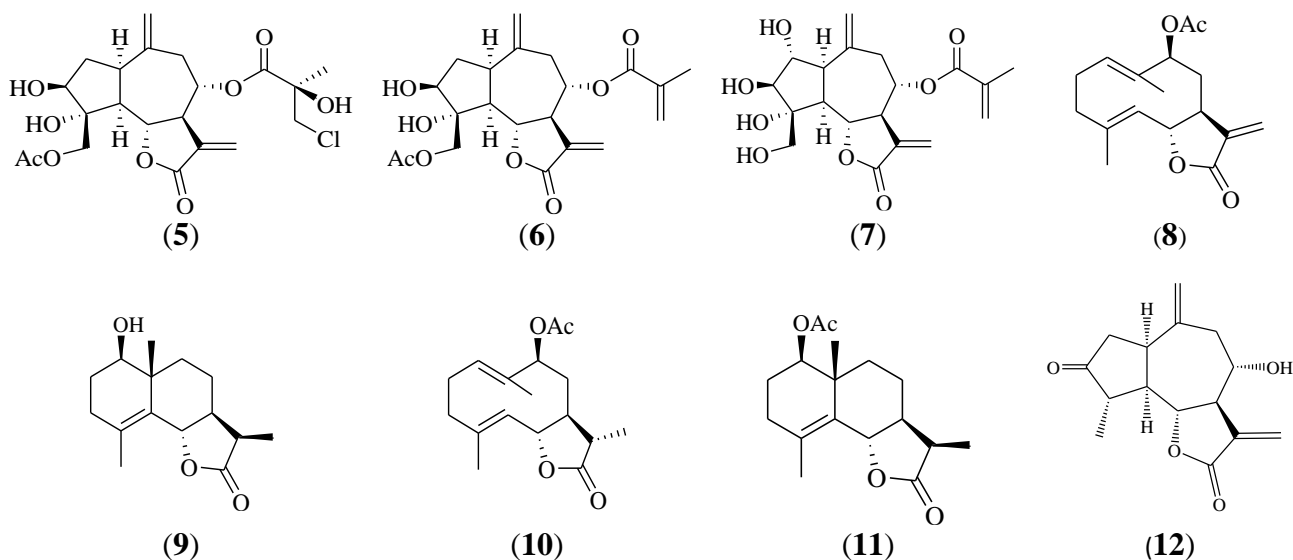
антимикробной, противовоспалительной, противовирусной активностью, цитотоксичностью [4-6].

В природной флоре широко представлены растения семейств *Apiaceae* и *Asteraceae*, которые считаются потенциальными источниками биологически активных сесквитерпеновых лактонов.

Из 131 вида растений семейства *Asteraceae* флоры Казахстана нами выделены и установлены строения молекул 66 сесквитерпеновых лактонов.

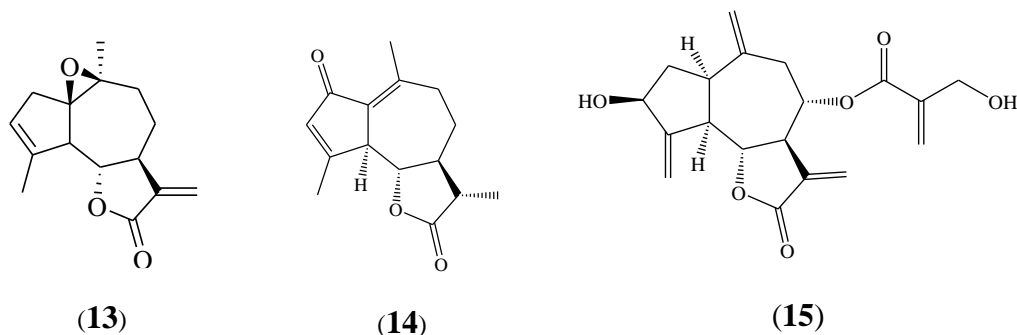
Определены перспективные источники биологически активных сесквитерпеновых лактонов, среди которых растения родов *Achillea* L., *Ajania* Poljak., *Artemisia* L., *Centaurea* L., *Chartolepis* Boiss., *Cousinia* Cass., *Inula* L., *Jurinea* Cass., *Lepidolopha* C.Winnkl., *Ligularia* Cass., *Pulicaria* Gaeth., *Rhaponticum* Adans., *Saussurea* DC., *Stizolophus* Cass., *Tanacetopsis* R.Br., *Tanacetum* L.

Выделены и установлены строения молекул новых сесквитерпеновых лактонов: рапосерин (5), расеролид (6), расерин (7) из *Rhaponticum serratuloides* (Georgl.) Bobr., арграцин (8) из *Artemisia gracilescens* Krasch. Из *Artemisia halophila* Krasch. впервые выделен и идентифицирован эвдесманолид артезин (9), *Artemisia porrecta* Krasch. ex Poljak. и *Artemisia karatavica* Krasch. et Abol. ex Poljak. – гермакранолид герболид А (10), из *Artemisia halophila* Krasch. - архалин (11), из *Artemisia aralensis* Krasch. – арграцин (8), из *Chartolepis intermedia* Boiss. - гроссгемин (12).



На основе сесквитерпенового γ -лактона арглабина (13), выделенного из эндемичного вида растения - полыни гладкой (*Artemisia glabella* Kar. et Kir.), разработан оригинальный противоопухолевый препарат «Арглабин» [7].

Сесквитерпеновый γ -лактон леукомизин (14), выделенный из *Artemisia leucodes* Schrenk. является действующим веществом нового антиатеросклеротического, гиполипидемического средства «Атеролид» [8].

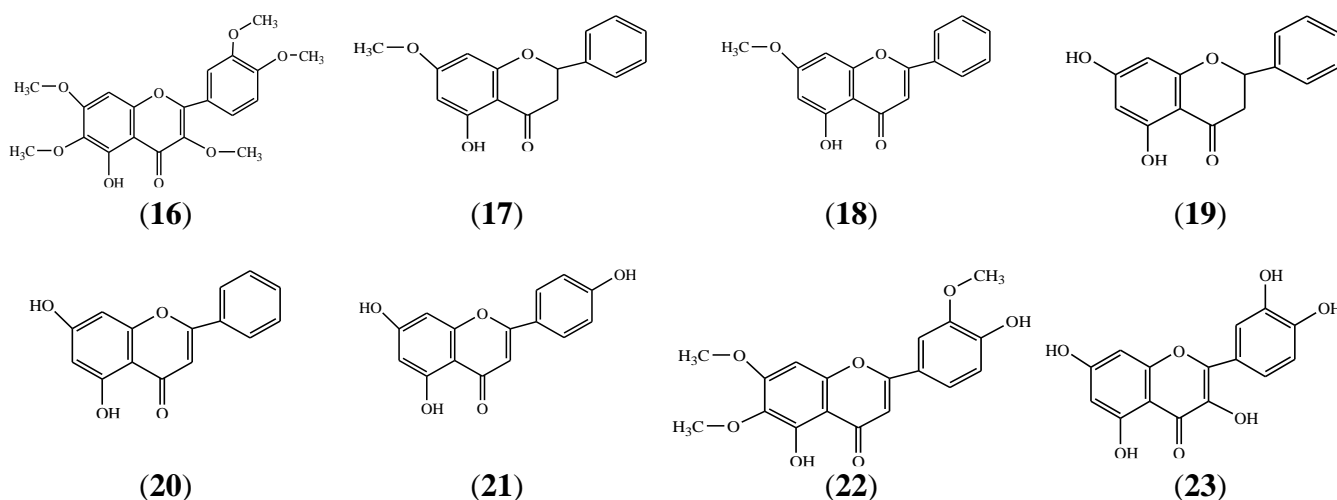


На основе субстанции из *Saussurea salsa* (Pall.) Spreng., фармакологически активным компонентом которого является сесквитерпеновый γ -лактон цинаропикрин (**15**), разработан оригинальный противолямблиозный и противоописторхозный препарат «Саусалин» [9].

Проведенные нами химические модификации молекулы сесквитерпеновых лактонов позволили разработать подходы к синтезу новых полифункциональных соединений с оксифункциями, атомами галоидов, фосфора, азота, циклопропановыми фрагментами. При этом реакции циклопропанирования, аминирования первичными и вторичными аминами (реакции по Михаэлю), бромирования, фосфорилирования, кросс-сочетания с арилгалогенидами (реакции Хека), протекающие по экзометиленовой группе γ -лактона, а также галоидирование и окисление, приводящие к взаимодействию по олефиновой двойной связи C3=C4, свидетельствуют о потенциальных возможностях регио- и стереоспецифичной, хемоселективной модификации молекул сесквитерпеновых лактонов и синтеза новых биологически активных производных [10].

Флавоноидсодержащие растения привлекают внимание как перспективные источники биологически активных соединений. Из растительных источников выделены и изучены более 8500 флавоноидов, большинство из которых проявили антиоксидантное, гепатопротекторное, антирадикальное, противовоспалительное, противомикробное действия, что позволяет создать на их основе новые лекарственные препараты. Антиоксидантное действие флавоноидов связано с их способностью ингибировать образование свободных радикалов, которое защищает организм от ряда опасных заболеваний [11,12].

На содержание ценных полифенольных компонентов нами исследованы растения родов: *Ajania* Poljak, *Artemisia* L., *Centaurea* L., *Helichrysum* Mill., *Populus* L., *Salsola* L., *Serratula* L. *Tanacetum* L. при этом из них выделены флавоноиды – артемизетин (**16**), пиностробин (**17**), тектохризин (**18**), пиноцембрин (**19**), хризин (**20**), апигенин (**21**), цирсилинеол (**22**), кверцетин (**23**).



Выявлена противовирусная активность флавоноида тектохризина (**18**), который способен снижать инфекционность вируса гриппа на 1,0 lg, что сопоставимо с антивирусной активностью ряда коммерческих лекарственных препаратов. В связи с этим тектохризин можно рассматривать как субстанцию для создания новых противовирусных препаратов.

На основе полифенольных соединений солянки холмовой (*Salsola collina* Pall.) разработан гепатопротекторный препарат «Салсоколлин» [13].

Для лечения и профилактики заболеваний пародонта на основе фармакологически активных флавоноидов почек тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) разработан препарат «Матрипин-Дент», обладающий выраженными противовоспалительной, антимикробной активностями [14].

Перспективными источниками для выделения биологически активных флавоноидов являются *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak (аяния кустарничковая), *Artemisia glabella* Kar. et Kir. (полынь гладкая), *Bidens tripartita* L. (череда трехраздельная), *Centaurea iberica* Trev. ex Spreng. (василек иберийский), *Centaurea pseudomaculosa* Dobrocz. (василек ложнопятнистый), *Helichrysum arenarium* L. (бессмертник песчаный), *Populus balsamifera* L. (почки тополя бальзамического), *Serratula coronata* L. (серпуха венценосная), *Tanacetum vulgare* L. (пижма обыкновенная).

Структурные модификации молекул флавоноидов с введением новых гетероциклических заместителей или создание гибридных структур на основе флавоноидов расширяют структурные вариации флавоноидов и создают потенциальные возможности для новых лекарственных агентов.

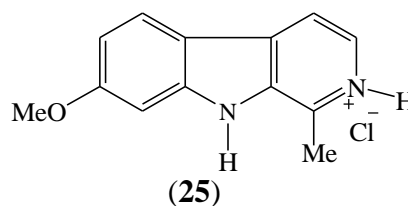
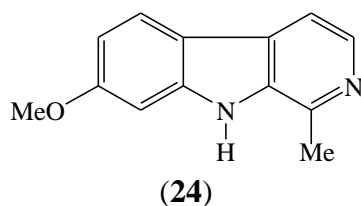
Одним из возобновляемых растительных флавоноидов считается пиностробин (17). Как полифункциональное соединение пиностробин вступает в ретро-реакцию Михаэля – *O*-алкилирования, 1,3-диполярного циклоприсоединения, аминотетилирования, комплексообразования, нуклеофильного присоединения по карбонильной группе и электрофильного замещения [15, 16].

Из растительных источников выделено и охарактеризовано более 10000 алкалоидов, которые представляют интерес как субстанции оригинальных лекарственных средств. На основе растительных алкалоидов в настоящее время разработаны более 100 лекарственных препаратов [17, 18].

Нами изучены растения родов *Aconitum* L., *Capparis* L., *Delphinium* L., *Glaucium* Mill., *Peganum* L., *Thalictrum* L. как перспективные источники алкалоидов. По результатам проведенных исследований выделено более 20 алкалоидов, среди которых лаппаконитин, зонгорин, гармин, стахидрин, пеганин, вазицинон, глауцин, обладающие противовирусным, антибактериальным, противовоспалительным, нейротропным цитотоксическим действием.

Субстанция на основе дитерпенового алкалоида элатина, выделенного из растений рода *Delphinium* L. обладает миорелаксатными свойствами.

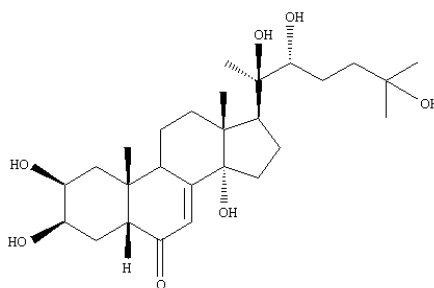
Большой практический интерес представляет растение *Peganum harmala* L. - источник алкалоида гармина (24), на основе которого синтезирована его водорастворимая форма - гидрохлорид гармина (25), обладающий нейротропной, антидепрессантной, противопаркинсонической активностью [19].



В последние годы также возрос интерес к фитостероидам, которые занимают одно из первых мест среди соединений растительного происхождения, используемых для синтеза стероидных гормональных субстанций. Также выявлена их способность тормозить рост некоторых форм злокачественных опухолей, снижать уровень холестерина в крови. Стероидные гликозиды оказались эффективными при лечении ревматизма, бронхиальной астмы, гемолитической анемии и гемодиатеза. Сравнительно полифункциональными стероидами считаются молекулы растительных экистероидов [20].

Перспективными источниками экистероидов являются растения семейств *Asteraceae* Dumort., *Caryophyllaceae* Juss. Методом ВЭЖХ определено содержание экистерона в 10 видах растений рода *Serratula* L. и 21 виде растений семейства *Caryophyllaceae* Juss. Потенциальным продуцентом экистерона считаются *Silene wolgensis* (Hornem.) Bess. (1,76%) и *Serratula coronata* L. (1,5%) [21].

На основе экидестерона (26) из серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.) разработаны оригинальный адаптогенный, анаболический препарат «Экдифит» и общеукрепляющий и тонизирующий фитосироп «Экдисоп» [22, 23].



(26)

Таким образом, представленные результаты фитохимических исследований свидетельствует, что растения являются источниками разнообразных классов вторичных метаболитов, среди которых доминируют терпеноиды, фенольные соединения, алкалоиды, стероиды. Большое разнообразие биологически активных соединений, содержащихся в растениях, свидетельствует о перспективности разработки на их основе новых противоопухолевых, противовирусных, гепатопротекторных, нейротропных, антибактериальных, противопаразитарных препаратов.

Список использованной литературы

1. Патент РК № 28028 от 20.12.2013. Адекенов С.М., Атажанова Г.А. Способ получения противотуберкулезного, антимикробного и противовоспалительного фитопрепарата «Эферол» на основе эфирного масла полыни гладкой (*Artemisia glabella* Kar. et Kir.)». Заявл. 24.04.2012. Оpubл. Бюл. №12. 25.12.2013.
2. Асанова Ж.К., Бейсенбаева А.А., Адекенов С.М., Пак Р.Н., Рахимов К.Д., Цитотоксическая и антигрибковая активность эфирного масла полыни цитварной и 1,8-цинеола // В сб.: «Человек и лекарство». Москва. 2002. С. 572.
3. Патент РК №31388 от 08.07.2016 г. Адекенов С.М., Атажанова Г.А., Жаббаева А.Н. Способ получения ранозаживляющей мази «Аяфрол» на основе эфирного масла аянии кустарничковой *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak.- Заявл. 17.05.2012. - Оpubл. Бюл. № 8, 29.07.2016.
4. Fraga B.M. Natural Sesquiterpenoids. Journal Natural Product Reports, 2006, Vol.23, p.943-972; 2007, Vol.24, p.1350-1381; 2008, Vol.25, p.1180-1209; 2009, Vol.26, p.1125-1155; 2010, Vol.27, p.1681-1708; 2011, Vol.28, p.1580-1610; 2012, Vol.29, p.1334-1366; 2013, Vol.30, p.1226-1264.
5. Sulsen V., Martino V. Sesquiterpene lactones. Advances in their chemistry and biological aspects. Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland. 2018. 381 p.
6. Gang-Hua Ma, Kai-Xian Chen, Liu-Qiang Zhang, Yi-Ming Li Advance in biological activities of natural guaiane-type sesquiterpenes // Medicinal Chemistry Research. 2019. doi.org/10.1007/s00044-019-02385-7
7. Patent USA 6,242,617, B1, Jun.5.2001; European Patent № 2069357, 26.08.2015; Euroasian Patent No. 015557 of 30.08.2011; Patent China ZL 200680055852.4, 26.12.2012 Adekenov S.M. Method and device for production of lyophilized hydrochloride-1 β , 10 β -epoxy-13-dimethylamino-3(4)-en-6,12-olide.
8. Патент РК №23091 от 20.09.2010. Адекенов С.М. Способ получения антиатеросклеротического и гиполипидемического средства «Атеролид» из полыни белой *Artemisia leucodes* Schrenk. Заявл. 29.04.2009. Оpubл. Бюл. №11. 15.11.2010.

9. Евразийский патент № 023377 от 31.05.2016. Адекенов С.М. Способ получения противолямблиозного и противоописторхозного средства из соссюреи солончаковой *Saussurea salsa* (Pall.) Spreng. - Заявл. 19.01.2011. Оpub. 31.05.2016.
10. Adekenov S.M. Chemical modification of arglabin and biological activity of its new derivatives // *Fitoterapia*. 2016. 110. P.196-205.
11. Tungmunnithum D., Thongboonyou A., Pholboon A., Yangsabai A. Flavonoids and other phenolic compounds from medicinal plants for pharmaceutical and medical aspects: an overview // *Medicines*. 2018. Vol. 5(3). P. 1-16.
12. Prithviraj K. Biological activities of flavonoids: an overview // *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 2019. Vol. 10. P. 1567-1574.
13. Евразийский патент № 011072 от 30.12.2008. Адекенов С.М. Способ получения цитопротекторного средства. Заявл. 14.11.2005. Оpubл. 30.12.2008.
14. Патент РК № 32653 от 15.01.2018г. Адекенов С.М., Жаббаева А.Н., Итжанова Х.И., Титова Н.Г. Противопародонтозное средство. Заявл.23.05.2016. Оpubл. Бюл. № 6. 12.02.2018г.
15. Адекенов С.М., Байсаров Г.М. Химическая модификация пиностробина и тектохризина // *Химия природных соединений*. 2021. №2. С.241-244
16. Мукушева Г.К., Липеева А.В., Жанымханова П.Ж., Шульц Э.Э., Гатилов Ю.В., Шакиров М.М. Адекенов С.М. Флаванон пиностробин в синтезе кумаринхалконовых гибридов с триазольным линкером // *Химия гетероциклических соединений*. 2015. Т.52. С.146-152
17. Manna K., Debnath B., Singh W.S. A review on major metabolites of certain marketed plant alkaloids // *Frontiers in Natural Product Chemistry*. 2020. Vol. 6. P. 1-27
18. Aniszewski T. *Alkaloids: chemistry, biology, ecology and applications*. Amsterdam: Elsevier, 2015.- 475p.
19. Патент РК № 23473 от 05.11.2010. Адекенов С.М., Нурмаганбетов Ж.С., Мукушева Г.М., Исмагулова Н.М., Турмухамбетов А.Ж. Гидрохлорид 7-метокси-1-метил-9Н-пиридо[3.4-b]индола, обладающий высокой цитотоксичностью и эффективным влиянием на апоптоз опухолевых клеток. - Заявл. 29.09.2009. - Оpubл. Бюл. №12, 15.12.2010.
20. Lafont R., Dauphin-Villemant C., Warren J.T., Rees H. Ecdysteroid Chemistry and Biochemistry // In book: *Insect Endocrinology*. 2012. P. 106-176
21. Тулеуов Б.И. *Технология фитостероидных препаратов*.-Караганда: Гласир. 2017. 112 с.
22. Патент РК №23093 от 20.09.2010. Адекенов С.М. Способ получения анаболического и адаптогенного средства «Экдифит» из серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.). Заявл. 25.05.2009. Оpubл. Бюл. №11. 15.11.2010.
23. Заявка на получение патента РК 31847 от 12.09.2019. Адекенов С.М., Жаббаева А.Н. Способ получения фитосиропа на основе серпухи венценосной (*Serratula coronata* L.), обладающего анаболическим и адаптогенным действием.

СИНТЕЗ БИС
(3-(((ДИБУТИРИЛТИО)КАРБОНОТИОИЛ)АМИНО)ПРОПИЛ)
КАРБАМОТИОБУТИРОВОГО ТИОАНГИДРИДА

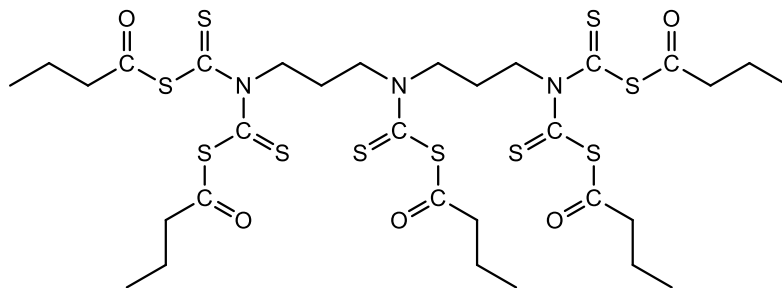
¹ Ануарбекова И.Н., ¹ Сычева Е.С., ¹ Муканова М.С., ² Подольских А.Н.

¹ Алматы, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,

² Кызылорда, ТОО «Казахский научно-исследовательский институт рисоводства
им. И. Жахаева», e-mail: indikosha_1987@mil.ru

В Институте химических наук им. А.Б. Бектурова проводятся фундаментальные и прикладные исследования по созданию новых эффективных и безопасных побегообразующих, корнеобразующих, а также ростстимулирующих препаратов для сельского хозяйства.

Бис(3-(((дибутирилтио)карбонотиоил)амино)пропил)карбамотиобутировый тиоангидрид синтезируют взаимодействием бис(3-(дитиокарбоксилатамино)пропил)карбамадитиоат натрия с пятикратным избытком хлорангидрида в среде ацетона при комнатной температуре.



В результате синтезирован бис(3-(((дибутирилтио)карбонотиоил)амино)пропил)-карбамотиобутировый тиоангидрид с выходом 36%. Строение синтезированного дитиокарбамата установлено на основании анализа данных ИК-спектров и спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Для выявления ростстимулирующей активности полученного вещества был заложен лабораторный опыт по определению влияния стимулятора на рост и развитие семян риса сорта Лидер.

В результате биологического скрининга установлено, бис(3-(((дибутирилтио)карбонотиоил)амино)пропил)карбамотиобутировый тиоангидрид обладает ростстимулирующим эффектом, повышает интенсивность развития растений на ранних этапах онтогенеза на 12% по сравнению с контролем.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК в рамках грантового проекта молодых ученых № AP09057956 «Разработка биоорганических комплексов с природными полисахаридами в качестве экологически безопасных средств защиты растений».

APPLICATION OF POLYMERS AS OIL DISPLACEMENT AGENTS

¹Jakupova Zh.E., ¹Begalieva R.S., ²Berdenov S.M., ¹Zhatkanbaeva Zh.K.

¹L.N.Gumilyov Eurasian national university, Nur-Sultan,

²КМК «Мынai», Aktobe

e-mail: zhanereke@mail.ru

The Republic of Kazakhstan is one of the key sources of hydrocarbon raw materials for the world economy and the need to increase oil recovery is an urgent problem of the oil industry and energy supply on a global scale. The growing demand for oil raw materials, along with this, requires constant search and improvement of effective methods of oil recovery to achieve a high recovery rate. The high-tech development of hardware support for extraction processes does not allow us to solve the emerging difficulties unambiguously, and this explains the need for exploratory research of ways to increase oil recovery. In oil production processes, the use of polymers is possible due to their solubility in water, in reservoir water solutions and rheological characteristics of polymer solutions, both in the treatment of bottom hole zones to improve the performance of injection wells, and for waterlogged production wells by blocking high-permeability zones, as agents that reduce the mobility of water or reduce the ratio of mobility of water and oil during flooding. At the first stage, natural reservoir energy is used as much as possible for oil production (elastic energy, dissolved gas energy, turbid water energy, gas cap, potential energy of gravitational forces). At the second stage, methods for maintaining reservoir pressure are implemented by injecting water or gas. These methods are commonly called secondary methods. At the third stage, methods of increasing oil recovery are used to improve the efficiency of field development.

Polymer flooding refers to chemical technologies for enhanced oil recovery and is becoming a popular method used on an industrial scale, characterized by a low risk level, as well as compatibility with a variety of reservoir parameters. The method consists in dissolving a polymer in the injected water, which has the ability to significantly increase the viscosity of water even at low concentrations, as well as increasing the degree of coverage of the reservoir of hydrocarbons by the displacement process. This leads to the same decrease in the ratio of oil and water viscosities in the formation and a reduction in water breakout conditions due to different viscosities or heterogeneity of the formation as a result of the dissolution in water of a high-molecular chemical reagent, a polymer that has the ability to significantly increase the viscosity of water, reduce its mobility and thereby increase the coverage of reservoirs by flooding.

In addition, polymer solutions, having a high viscosity, had better displace not only oil, but also associated reservoir water from the porous medium. Therefore, they interact with the skeleton of a porous medium, that is, the rock and the cementing substance. This causes adsorption of polymer molecules, which fall out of the solution on the surface of the porous medium and block the channels or worsen the filtration of water in them. The polymer solution preferably enters highly permeable layers, and due to these two effects – increasing the viscosity of the solution and reducing the conductivity of the medium – there is a significant reduction in the dynamic heterogeneity of liquid flows and, as a result, an increase in the coverage of reservoirs by flooding. The use of amphiphilic polymers, as successfully applied in all fields, is limited by specific reservoir parameters, physical and chemical properties, and surface-dispersed characteristics of the formation. Specific features of domestic oils, such as high density and viscosity, paraffinicity, with an increased content of heterocomponents and, given that most large fields in Kazakhstan are at a Mature stage of operation, the advantage of any effective method of exposure is excluded. The need to develop a special impact technology to increase oil production is an urgent problem and requires a qualitative study of both the surface forces of the formation themselves, and a qualitative analysis of the water-oil system in the presence of accompanying components that can affect their physical and chemical properties.

The use of dilute polymer solutions to improve oil recovery is considered one of the most optimal solutions in the development of the latest techniques and technologies to increase the oil recovery factor. Dilute polymer solutions are recognized as very optimal reagents for increasing the volume of oil output due to their compliance with environmental standards, increased efficiency for various fields. The introduction of modern equipment in the oil industry is undoubtedly caused by the use of polymers to increase the oil recovery coefficient by polymer flooding. The use of new technologies and new equipment to improve oil recovery, which is based on polymer flooding and when a viscous polymer solution is introduced into the residual oil, will have a positive impact on oil production from domestic fields. Based on the research in the field of increasing the oil recovery factor, it becomes possible to draw certain conclusions on the widespread application of this approach in high-viscosity oil fields. Based on the study of studies and scientific articles, it was found out that the technology using polymer agents to improve the oil recovery factor is increasingly being applied in the oil industry of Kazakhstan [1].

Strategic priorities of the operation of enhanced oil recovery methods do not exclude the environmental safety of the subsurface and due to laboratory experiments, it becomes possible to control the degree of saturation of reservoirs with oil, and the results of these experiments reflect the physical and chemical properties of oil, its features and the degree of uniformity of the reservoir. The special structure and amphiphilic properties of surfactants can reduce surface tension when adsorbed at the air-water or oil-water interface at very low concentrations, which provides a number of surface chemistry functions, such as dissolving, wetting, emulsifying, foaming and surface conditioning. Therefore, reducing capillary pressure makes it possible to make the oil mobile. This occurs when a dilute polymer solution is used as a reagent that increases the viscosity of the displacing agent. Taking into account these indicators, new technologies for oil production were developed, which allowed increasing the yield of produced oil. On the basis of a series of laboratory experiments of various researchers, certain conclusions were drawn about the use of effective reagents to improve oil recovery. Thus, it was revealed that polymer solutions introduced into the oil reservoir increase the displacement coefficient.

The composition of oil differs depending on its Deposit and it determines its impact on the formation and its pores, which is why there is no unified methodology for improving oil recovery. In this regard, it was necessary to take into account the composition of oil, reservoir water and rock, as well as their interaction with polymer solutions. The scientific basis for regulating oil saturation in the reservoir determines the actual results.

To date, there is no unique method for increasing oil recovery that can be applied at all fields that differ from each other in reservoir, physical and chemical properties of the formation, i.e. it is impossible to apply any one method of impact. Therefore, for each field, it is necessary to individually select the impact technology to increase oil production. Much attention should be paid to combined methods of increasing oil recovery using polymer agents. There are many other studies that show their positive and negative qualities, opportunities for their application and implementation in the technology of enhanced oil recovery. But we can definitely conclude that this is a promising direction that requires high-quality study of both polymers themselves and mixed solutions with polymers, salts, acids and other components that can improve their properties [2].

Surfactants(surfactants), amphiphilic polymers, and some lipid molecules containing both hydrophilic and hydrophobic components are typical examples of amphiphilic molecules. Due to the coexistence of both hydrophobic and hydrophilic fragments in the same molecule, they are also able to assemble independently into a number of nanostructures in solution, which are analogous to small-molecule amphiphilic aggregates. Moreover, their behavior during self-Assembly is based on the same principle as that of surfactants. In addition, the hydrophilic-hydrophobic ratio, copolymer concentration, and solvent properties can significantly affect the state of the final structures.

Due to the great versatility of polymers in terms of their molecular weight, amphiphilic polymers can offer great opportunities in terms of flexibility, diversity and functionality of their derivatives. Compared to low-molecular weight aggregates, polymer aggregates have higher stability and durability. A feature of the structure of an amphiphilic molecule is the presence of long

hydrophilic and hydrophobic parts [3-5].

By polymerizing two or more types of monomers, or by changing water-soluble polymers by functional groups, amphiphilic polymers of different structures are obtained, for example, they can be constructed from block copolymers, which in turn consist of blocks of one type of homogeny polymer, which are attached to blocks of another structure [6].

Amphiphilic polymers are water-soluble polymers that contain a small amount of hydrophobic groups attached directly to the main chain of the polymer. It follows that in aqueous solutions, the hydrophobic groups of these polymers can be associated to minimize the impact of the solvent on them, similar to the formation of micelles under the action of surfactant substances above its critical micelle concentration. This bond leads to an increase in the hydrodynamic size of the polymer, which increases the viscosity of the solution. An oil / water system flooded with an amphiphilic polymer is much more stable, especially when the polymer concentration is higher than the critical aggregation concentration. The aggregation formed by hydrophobic groups of the amphiphilic polymer used is advantageous for its stability when it is introduced into an oil/water type emulsion. The quality of the polymers used is characterized by the following indicators: surface activity at the oil – water boundary, the degree of marginal adsorption on the rock surface, the rate of diffusion, emulsifying properties, etc. [7-10].

Searching and application of enhanced oil recovery methods has been separated by the growth of hard-to-recover oil reserves. The well-known and successfully applied methods in the exploited fields [11-15] require special research in view of the different reservoir parameters of the fields, the physicochemical properties of oils, and the surface-dispersed characteristics of the reservoirs. The characteristics of domestic oil, such as high-viscous, paraffinic and sulphurous oils [16] exclude the advantage of any single method of increasing oil recovery. The need to develop special technology for increasing oil recovery is the basis for a qualitative study of the surface forces of the formation and the physical-chemical properties of the water-oil system in the presence of associated components capable of affecting their properties [17]. The peculiarity of the oil system is that it is not sufficient simply to identify the single factor that determines their stability, but rather to establish a relationship between the physical chemical disruption patterns. Consequently, the selection of an appropriate method for increasing oil recovery involves a whole range of tasks, among which the study of the physical and chemical properties of oil products play a key role.

An important indicator for oil emulsions is their stability, that is, the ability to not separate into oil and water for a certain time. The stability of a dispersed system is characterized by the stationarity of its main parameters: the dispersion and the equilibrium distribution of the dispersed phase in the medium. When considering the stability of oil emulsions (as well as the stability of any dispersed systems), two types of stability should be distinguished: kinetic (sedimentation) and aggregate.

Sedimentation is the stability of the dispersed phase in relation to gravity, it is the ability of the system to resist the settling or floating of particles (globules) of the dispersed phase under the influence of gravity.

Aggregate stability - is the ability of a system to preserve the dispersion and individuality of particles of the dispersed phase.

If the particles of the dispersed phase (water globules) when they collide with each other or the interface stick together under the action of molecular attraction forces (that is Van der Waals force), forming larger aggregates, this process is called coagulation.

Consequence of loss aggregate stability results in loss of sedimentation (kinetic) stability. In the process of preparing oil well products for stratification should be maximally reduced aggregate and kinetic stability of oil-water emulsions. Some petroleum emulsions have extremely high stability and can be long-lived. Observable longevity of such systems indicates that, along with the van der Waals forces of attraction between particles and repulsive forces or effects that prevent attraction.

The most stable emulsions are formed by high-viscosity oils: the increased viscosity of the dispersion medium prevents the collision of water globules and their enlargement. Oil with a

relatively low water content forms make stable emulsions. As the water content increases, the stability of the emulsions decreases.

In the capacity of emulsifying addition, as well as reducing water in the oil emulsion, the content of which as a dispersed phase in the oil - water emulsion can range from 0 to 80-85%, in this work, we used Homo- (a) and copolymers of acrylamide (b) and diallyldimethylammonium chloride, hereinafter referred to as the AA-DADMAC copolymer.

Researches of water solution of polyacrylamide and the AA-DADMAC copolymer of the following concentrations were incurred: 0,03%, 0,06%; 0,13%; 0,25%; 0,5%; 1,0% viscometric method and using a rotary viscometer of the Brookfield type to determine the dynamic viscosity of polymer solutions with concentrations greater than 0.5%. The solutions were prepared in distilled water, and measurements were made at 25⁰C. The results of the research are shown in figure 1.

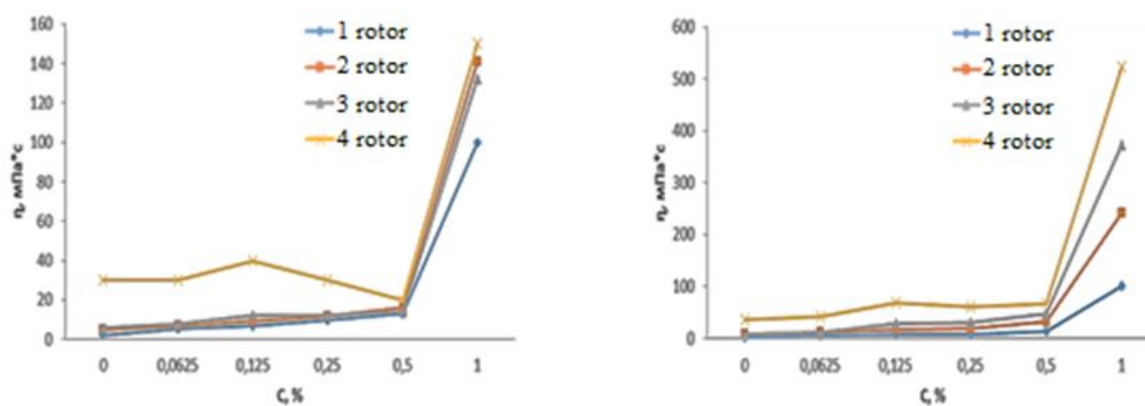


Figure 1. Changes in the dynamic viscosity of polyacrylamide solutions (left) and AA-DADMAC copolymer (right) depending on their concentration

On the stability of the polymer complexes - the metal ion in solution is highly affected by such factors as a conformation and microstructure of polymer ligands, the nature of metals, the degree of ionization, the nature of counter ions (anions) metals, pH of the medium, ionic strength of the solution, the nature of the solvent, temperature, that are all those factors that determine the conformational state of macromolecules in solution and their hydrodynamic characteristics. Numerous researches of polymer system – metal dedicated to establish the influence of these factors on the properties and structure of the resulting polymer-metal complexes.

In figures 2 presented results of research effects of metal chlorides of various valences (K⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) on the viscosity and electrochemical characteristics of solutions of investigated AA-DADMAC copolymer in distilled water and in water extracted from the wells of the fields we research.

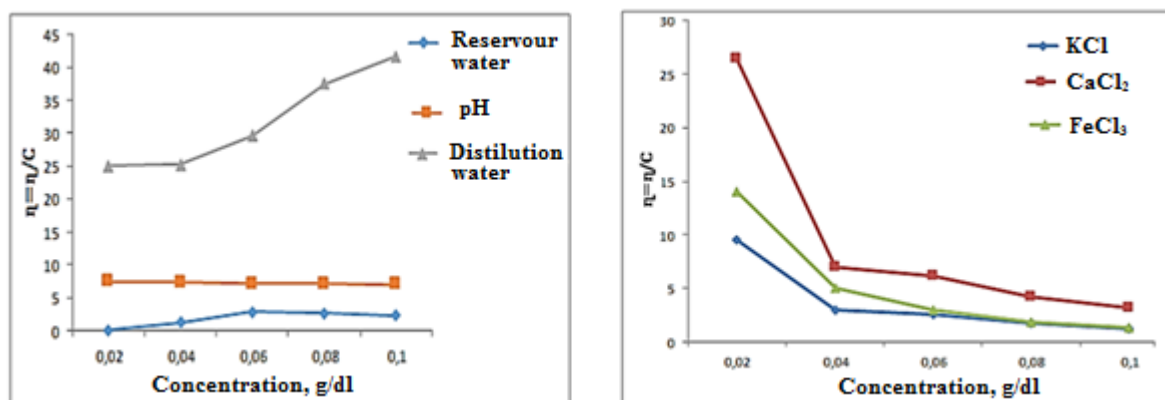


Figure 2. Changes in the reduced viscosity of AA-DADMAC copolymer solutions in produced and distilled water (left) and in the presence of single and divalent metal salts

The long-term existence of emulsions are provided only under conditions of stabilization due to the formation of an adsorption-solvate phase interface. In process of mixing oil with produced water and the formation of small water droplets, emulsifier particles are adsorbed on the surface of these droplets (or, as it is commonly said, at surface phase interface) and form a film (shell) that prevents the droplets from merging in a collision.

In a similar way, surfactant species and polymers that exhibit surface activity due to heteronymous charged group create structural and mechanical barrier. The most stable emulsions are formed by high-viscosity oils: the increased viscosity of the dispersion medium prevents the collision of water globules and their enlargement. Oil with a relatively low water content forms more stable emulsions. With increase of water content emulsion stability decreases. Oppositely, low-viscosity, low-resinous, low-acid, light oils in motion with produced water form an unstable emulsion, lifetime of which equal to the time of movement of the emulsion in the pipeline. That is why, to achieve emulsion stability and oil recovery improvement with the help of applied emulsifying solutions were conducted a number of model tests with a copolymer betaine structure.

This paper presents a review of scientific and technical literature and research on the chemical method of enhanced oil recovery using compositions based on water-soluble polymers, their analysis has shown the relative advantages of using polymer flooding, a large range of surfactants of various nature. To date, there is no universal polyfunctionality reagent affecting oil recovery, which would affect the acceptable characteristics of both reservoir water and displaced oil, however, the prospect of solving the problem of improving the efficiency of oil recovery of depleted reservoirs using polymer reagents of amphiphilic structure allows us to consider the feasibility and possibility of using such polymers as polymer flooding agents in the oil fields of the Republic of Kazakhstan with various geological and physico-chemical parameters.

Bibliography

1. Concept for the development of the fuel and energy complex of the Republic of Kazakhstan until 2030 Resolution of the Government of the Republic of Kazakhstan dated June 28, 2014. No. 724 (in Russian).
2. Musina D.N., Vagapov B.R., Sladovskaya O.Yu., Ibragimova D.A., Ivanova I.A. Modern technologies of enhanced oil recovery based on surfactants // Bulletin of the Technological University. 2016. T.19, No. 12. P. 63-67 (in Russian).
3. Mai Y., Eisenberg A. Self-assembly of block copolymers. Chem. Soc. Rev. 2012.
4. Wang Y., Grayson S.M. Approaches for the preparation of non-linear amphiphilic polymers and their applications to drug delivery // Adv Drug Deliv Rev. 2012.
5. Khalatur P.G. Self-organization of polymers//Soros educational journal. 2001. Vol.7, No. 41. P. 36-43 (in Russian).
6. Alexandris P. Amphiphilic copolymers and their applications // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1996. Vol.1, No. 4. P. 490-501.
7. Yoon K.Y., Han A.S., Sang K.C., Jin W.K., Sung W.M., Kim H.T. Core flooding of complex nanoscale colloidal dispersions for enhanced oil recovery by in situ formation of stable oil-in-water pickering emulsions // Energy Fuels. 2016.
8. Bernat X., Piacentini E., Bazzarelli F., Bengoa C., Fabregat A., Drioli E., Font J., Giorno L. Ferrous ion effects on the stability and properties of oil-in-Water emulsions formulated by membrane emulsification // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. C. 3818-3829.
9. Tu F., Park B.J., Lee D. Thermodynamically stable emulsions using Janus dumbbells as colloid surfactants, Langmuir. 2013. P. 12679-12687.
10. Danov K.D., Denkov N.D., Petsev D.N., Ivanov I.B., Borwankar R. Coalescence dynamics of deformable Brownian emulsion droplets, Langmuir. 1993. P. 1731-1740.
11. Baykov N.M. Foreign experience in the implementation of enhanced oil recovery methods. Oil industry. 2006. No. 7. P. 120-122 (in Russian).
12. Badretdinov I.A., Karpov V.G. Classification of enhanced oil recovery methods //

Neftegazovaya Geologiya. Theory and practice. 2014. T. 9, No. 1. P. 1-10 (in Russian).

13. Surguchev M.L. Secondary and tertiary methods of enhanced oil recovery. 1985. P. 308 (in Russian).

14. Kaushansky D.A. New technologies for increasing oil and gas recovery // Electronic scientific journal "Georesources. Geoenergy. Geopolitics". 2010. - URL: <http://oilgasjournal.ru/2009-1/1-rubric/kaushansky.html> (date of access 2020-09-01) (in Russian).

15. Vlasov S.A., Kagan Ya.M. On a Possible Mechanism for Enhancing Oil Recovery in Oil Fields Developed in Flood Mode//Development and Operation of Oil Fields. 2005. No. 2. P. 70-73 (in Russian).

16. Baydeldina O.Zh., Daribaeva N.G., Nuranbaeva B.M. Features of the structure and properties of paraffinic oils in Kazakhstan, affecting the effectiveness of measures to combat paraffin deposits // Modern Science Intensive Technology. 2015. No. 4. P. 100-106 (in Russian).

17. Abidina A.Z., Puspasaria T., Nugrohoa W.A. Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology // Procedia Chemistry 4, Published by Elsevier Ltd. 2012. P. 11-16.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ГУМАТСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Баяхметова З.К., Шакирова А.К.

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

e-mail: n_gulzipa@mail.ru

Гуминовые вещества широко распространены в природе и составляют большую часть органического вещества почв, вод и твердых горючих ископаемых (торфа, сапропеля и бурого угля). Гуминовые соединения по химической природе представляют собой высокомолекулярные ароматические оксикарбоновые кислоты и благодаря двучленности химической структуры (наличию гидролизуемой периферической части и негидролизуемого ядра), а также большому разнообразию функциональных групп (карбокислых, гидроксильных, карбонильных, хинонных, азот- и серосодержащих и др.), гидрофильных и гидрофобных группировок участвуют в различных реакциях (ионного обмена, комплексообразования, окисления-восстановления и др.) и проявляют комплекс уникальных свойств [1-6]. Как следствие, гуминовые соединения выполняют ряд важных биосферных функций и применяются в качестве конкурентоспособных и высокоэффективных функциональных материалов (стимуляторы, сорбенты, протекторы, диспергирующие и хелатирующие агенты, коагулянты, флокулянты и др.). При этом наиболее привлекательной характеристикой гуминовых веществ является нетоксичность, биосовместимость, устойчивость к биодеградации и полифункциональность.

Многочисленными исследованиями установлено, что химическая модификация гуминовых соединений способствует изменению количества имеющихся в составе макромолекулы функциональных групп и введению новых групп, что приводит к улучшению и изменению их свойств, получению гуминовых веществ с требуемыми функциями и расширению области их использования [7-9]. При этом важную роль играет выбор метода модификации и необходимость проведения процесса с минимальной деструкцией исходной структуры гуминовых соединений.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование процессов модификаций гуминовых соединений в «мягких» условиях, а также изучение влияния природы модификатора на состав и свойства гуматсодержащих продуктов.

В качестве исходных компонентов использовали гуминовую кислоту и гумат натрия, полученные из бурых углей Ой-Карагайского месторождения (Алматинская обл.), основные характеристики которых приведены в таблице 1. Модификацию гуминовых кислот проводили 1%-ными растворами серной и азотной кислот при температуре 20°C в течение 60 мин при соотношении Т:Ж=1:3, а гумата натрия – фосфогипсом, полиакриламидом (ПАА) и их смесью при концентрации гумата натрия – 0,5%, соотношении «фосфогипс-гумат натрия» и «ПАА-гумат натрия»=1:5, «фосфогипс-гумат натрия-полиакриламид»=1:5:0,3 при температуре 40-60 °С и продолжительности взаимодействия исходных компонентов 60 мин. Характеристика фосфогипса представлена в таблице 2.

Таблица 1. Характеристика гуминовых соединений

Образец	Элементный состав, на daf мас. %				Содержание кислых групп, мг-экв/г на daf		Выход гуминовых кислот (Н ^{daf}), мас. %
	С	Н	N	О	COOH	ОН _{фен.}	
Гуминовая кислота	60,17	4,20	1,43	28,09	1,62	0,38	38,42
Гумат натрия	58,73	3,83	1,28	30,60	0,12	1,51	43,06

Таблица 2. Характеристика фосфогипса

Содержание, мас. %								
P ₂ O ₅	CaO	MgO	P ₂ O _{5вод}	F	SO ₃	Fe	Zn	н.о.
1,37	27,08	0,19	0,30	0,50	39,43	0,30	0,0005	13,04

В модифицированных образцах определяли выход свободных гуминовых кислот по стандартному методу [10], содержание карбоксильных и фенольных гидроксильных групп титриметрическим методом [11], статическую обменную емкость (СОЕ) и суммарный объем пор стандартными методами [12, 13], содержание всех форм P₂O₅ согласно [14]. Инфракрасные спектры исследуемых образцов снимали в таблетках с KBr на ИК-фурье-спектрофотометре модели Nicolet 5700 «Thermo Electron» (США) в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах осуществляли в соответствии с литературными данными [11, 15, 16]. Электронные микроскопические снимки образцов были выполнены на РЭМ фирмы JEOL (Япония) марки «JXA-8230» при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 100 нА.

Карбоксильные и фенольные гидроксильные группы являются основными функциональными группами в молекулах гуминовых веществ, и их содержание представляет собой важную характеристику состава и реакционной способности гуминовых соединений. Данные таблицы 3 показывают, что при модификации претерпевает изменение функциональный состав гуминовых соединений. Установлено, что модификация приводит к возрастанию содержания карбоксильных и фенольных групп. Полученные результаты можно объяснить тем, что происходит разрыв органической части от минеральной, а также частичное гидролитическое расщепление органической молекулы, содержащие структурные группы, образуя новые карбоксильные и гидроксильные группы. Следует так же отметить, что на количество кислородсодержащих групп влияет природа модификатора. Например, при модификации гуминовых кислот азотной кислотой содержание кислых групп больше, чем при обработке серной кислотой. Вероятно, часть функциональных групп гуминовых кислот ранее экранированная и сферически недоступная под действием азотной кислоты подвергается более глубокой деструкции. Как видно из таблицы 3, модификация также способствует повышению выхода гуминовых кислот (до 57,72%). Видимо, при этом происходит деминерализация, гидролитическая деструкция боковых цепей органической молекулы. В целом, из анализа функциональных групп следует, что модификация гуминовых кислот и гумата натрия приводит к повышению их реакционной способности и улучшению свойств (ростостимулирующих, сорбционных).

Таблица 3. Характеристика модифицированных образцов

Вид модификатора	NA ^{daf} , мас.%	Содержание кислых групп, мг-экв/г на daf	
		COOH	OH _{фен.}
Серная кислота	53,63	1,92	0,48
Азотная кислота	57,72	1,95	0,50
Фосфогипс	42,24	0,22	1,82
ПАА	41,85	0,19	1,78
Смесь фосфогипса и ПАА	42,37	0,25	1,85

Полученные результаты (таблица 4) свидетельствуют, что при модификации гуминовых соединений возрастает скорость деминерализации, деструкции периферийных

структурных неароматических элементов в макромолекуле гуминовых соединений, приводящая к увеличению суммарного объема пор до 0,59 см³/г и СОЕ до 27,27 мг-экв/г и повышению сорбционных свойств гуминовых соединений.

Таблица 4. Изменение суммарного объема пор и СОЕ модифицированных образцов

Вид модификатора	Суммарный объем пор, см ³ /г	СОЕ, мг-экв/г
Серная кислота	0,54	19,52
Азотная кислота	0,59	19,84
Фосфогипс	0,25	24,36
ПАА	0,23	26,41
Смесь фосфогипса и ПАА	0,44	27,27

Согласно данным химического анализа (таблица 5) модификация гуминовых соединений способствует повышению содержания общей, усвояемой и воднорастворимой формы Р₂О₅. Например, при модификации гумата натрия фосфогипсом содержание общего Р₂О₅ достигает 1,33%, усвояемого Р₂О₅ – 1,26% и воднорастворимого Р₂О₅ – 0,70%, а при модификации смесью фосфогипса и полиакриламида соответственно – 1,35, 1,31 и 0,73%. Это связано замещением карбоксильных, фенольных и др. функциональных групп гумата ионами кальция, магния, алюминия, железа и других металлов, содержащихся в фосфогипсе в гуматную форму, что приводит к переводу труднорастворимых фосфатных форм в усвояемые и воднорастворимые формы. Из полученных результатов следует, что модификация гумата натрия фосфогипсом и его смесью с ПАА усиливает ростостимулирующие, удобрительные и мелиоративные свойства готовых продуктов, а также придает им новые свойства. Так как, ПАА является структурообразователем почв, суперабсорбентом и регулятором водоотдачи.

Таблица 5. Содержание различных форм Р₂О₅ в модифицированных образцах

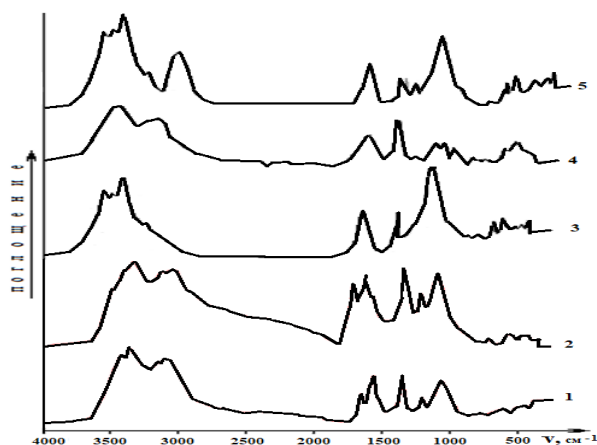
Вид модификатора	Содержание Р ₂ О ₅ , мас.%			К _{усв.} , отн.%	
	общ.	усв.	водн.	усв.	водн.
Фосфогипс	1,33	1,26	0,70	94,73	52,63
ПАА	-	-	-	-	-
Смесь фосфогипса и ПАА	1,35	1,31	0,73	97,03	54,07

Установлено, что спектр поглощения модифицированных гуминовых соединений в ультрафиолетовой и видимой областях характеризуется интенсивным поглощением в коротковолновой области УФ-спектра (длина волны <200 нм). В интервале от 200 до 700 нм спектр представляет собой пологую, опускающуюся в сторону больших длин волн кривую, на которой практически нет никаких максимумов или минимумов.

Полученные инфракрасные спектры модифицированных гуматсодержащих продуктов имеют характерные как для гуминовых веществ [11, 15], так и для фосфогипса и ПАА набор полос поглощения [15, 16]. В составе всех спектров модифицированных образцов идентифицированы следующие пики: в области 3500-3230 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям гидроксильных групп -ОН, преимущественно связанными межмолекулярными водородными связями, полосы при 1720-1700 см⁻¹ относятся к колебаниям связей С=О в карбоксильных группах (кривые 1 и 2), полосы в области 1110-1100, 1070-1050 см⁻¹ – деформационным колебаниям -ОН спиртов, валентным колебаниям -СО-групп первичных спиртов, карбоновых кислот и эфиров. Наличие этих полос указывает на присутствие различных кислородсодержащих функциональных групп в модифицированных образцах гуминовых соединений. Следует отметить, что при обработке гумата натрия фосфогипсом, полиакриламидом и их смесью происходит наложение и

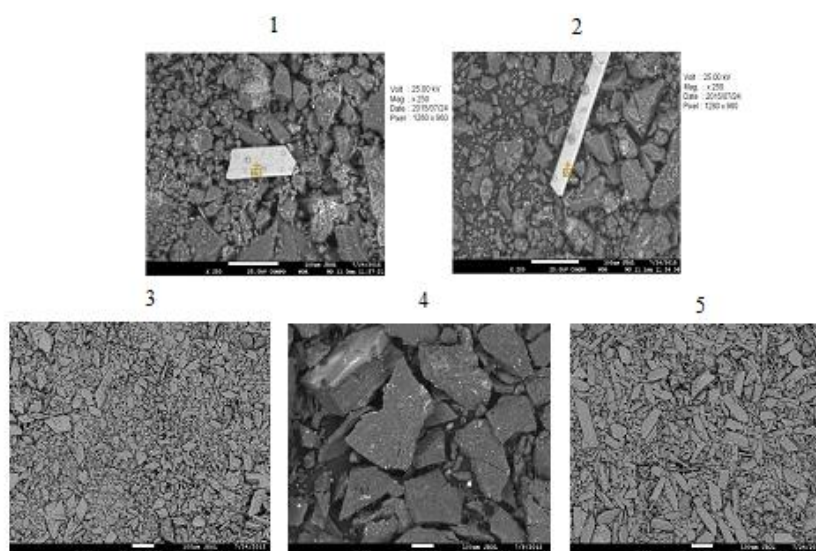
взаимное влияние отдельных полос поглощения, их слияния, уширения, смещения в высоко- или низкочастотную область. Так, в области $1610\text{-}1590\text{ см}^{-1}$ и $1450\text{-}1390\text{ см}^{-1}$ наложения валентных колебаний карбоксилат-ионов, ароматических групп гуминовых соединений с колебаниями фосфат-ионов фосфогипса и аминогрупп полиакриламида, при $1110\text{-}1050\text{ см}^{-1}$ – деформационных колебаний спиртов с фосфат-ионами, а в области $670\text{-}460\text{ см}^{-1}$ – колебаний связи Me-O в комплексах гуминовых соединений с фосфат-ионами приводит к их смещению, слиянию и уширению.

Из рисунка 2 видно, что модификация заметно влияет на морфологию поверхности гуминовых соединений, структура и внешний вид модифицированных образцов значительно различаются. В модифицированных образцах присутствуют шелевидные поры, также видны крупные частицы, частицы скоплены друг с другом с образованием более средних и мелких частиц.



продукты, полученные при модификации гуминовых соединений: 1 – серной кислотой; 2 – азотной кислотой; 3 – фосфогипсом; 4 – ПАА; 5 – смесью фосфогипса и ПАА

Рисунок 1. ИК-спектры продуктов, полученных при модификации гуминовых соединений



продукты, полученные при модификации гуминовых соединений: 1 – серной кислотой; 2 – азотной кислотой; 3 – фосфогипсом; 4 – ПАА; 5 – смесью фосфогипса и ПАА

Рисунок 2. Электронно-микроскопический снимок модифицированных образцов

Таким образом, комплекс проведенных исследований показал перспективность химической модификации для получения гуматсодержащих продуктов с заданными свойствами. Результаты химических и физико-химических методов анализа свидетельствуют, что при модификации происходит изменения структуры и состава гуминовых соединений. Установлено увеличение содержания функциональных групп кислотного характера, различных форм P_2O_5 , суммарного объема пор и СОЕ в модифицированных образцах. Выявлено, что модифицированные гуматсодержащие продукты обладают сорбционными, удобрительными, мелиоративными, структурообразующими, влагоудерживающими свойствами.

Список использованной литературы

1. Попов А.И. Гуминовые вещества свойства, строение, образование / Под ред. Е.И. Ермакова. Санкт-Петербург: Изд-во С-ПбГУ, 2004. 248 с.
2. Kulikova N.A., Perminova I.V. Interactions between humic substances and microorganisms and their implications for nature-like bioremediation technologies // *Molecules*. 2021. 26, 2706. P. 1-32. <https://doi.org/10.3390/molecules26092706>
3. Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids // *Geoderma*. 2001. 102 (3). P. 329-346.
4. Nardi S., Pizzeghello D., Muscolo A., Vianello A. Physiological effects of humic substances on higher plants // *Soil Biol. Biochem.* 2002. V.34. P.1527–1536
5. Платонов В.В., Калмыков С.Н., Писляк В.Г., Тананаев И.Г. Использование гуминосодержащих материалов для решения радиоэкологических проблем // *Вестник ДВО РАН*. 2016. №3. С. 72-79.
6. Kulikova N.A., Volikov A.B., Filippova O.I., Kholodov V.A., Yaroslavtseva N.V., Farkhodov Y.R., Yudina A.V., Roznyatovsky V.A., Grishin Y.K., Zhilkibayev O.T., Perminova I.V. Modified humic substances as soil conditioners: laboratory and field trials // *Agronomy*. 2021. 11. P. 1-32. <https://doi.org/10.3390/agronomy11010150>
7. Платонов В.В., Елисеев Д.Н., Трейтяк Р.З., Швыкин А.Ю., Хадарцев А.А., Хрупачев А.Г. Оксиметилирование гуминовых веществ как способ повышения их детоксицирующих и протекторных свойств // *Вестник новых мед. технологий*. 2011. Т. 28, №4. С. 35-37.
8. Zherebtsov S.I., Malyshenko N.V., Bryukhovetskaya L.V., Lyrshchikov S.Yu., Nikitin A.P., Ismagilov Z.R. Influence of Chemical Modification on the Structure, Composition, and Properties of Lignite Humic Acids // *Coke and Chemistry*. 2018. V. 61, No. 10. P. 396-400.
9. Швыкин А.Ю., Чилачава К.Б., Бойкова О.И., Переломов Л.В., Атрощенко Ю.М. Химическая модификация гуминовых кислот торфа природными и синтетическими регуляторами роста растений и биологическая активность полученных препаратов // *Агрохимия*. 2017. №6. С. 45-51.
10. ГОСТ 9517-1994. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. Введ. 1997-01-01. Минск.: Изд-во стандартов, 1996. 8 с.
11. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: МГУ, 1981. 271 с.
12. ГОСТ 10897-74. Методика определения обменной емкости катионного гидрогеля. Введ. 1974-01-07. М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1974. 5 с; ил.
13. ГОСТ 17219-71: Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. Введ. 1988-03-08. М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1988. 4 с; ил.
14. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / под ред. И.К. Кротовой и др. М.: Химия, 1975. 134 с.
15. Сильверстейн Р., Басслер Г., Меррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Наука, 1977. 308 с.
16. ИК-спектроскопия в неорганической технологии / под ред. Зинюка Р.Ю., Балыкова А.Г., Гавриленко И.Б., Шевякова А.М. – Л.: Химия, 1983. 160 с.

ПЕРЕРАБОТКА И УТИЛИЗАЦИЯ ЗАМАЗУЧЕННОГО ГРУНТА АО «ОЗЕНМУНАЙГАЗ»

Джусипбеков У.Ж., Торбеков О., Утелбаев Б.Т., Кожобекова Н.Н., Агатаева А.А.
Казахстан, Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова»
e-mail: t_t_oral@mail.ru

Современная человеческая цивилизация живет в эпоху большого развития научно-технического прогресса, сопровождающегося активным воздействием их деятельности на окружающую среду. Однозначно, что совершая огромный шаг в развитии индустриальных достижений, мир столкнулся с глобальными экологическими проблемами, которые во многом были обусловлены с развитием деятельности промышленных предприятий, нефтегазодобывающей и перерабатывающей отраслей [1]. И охрана окружающей среды, и рациональное использование природных ресурсов в условиях роста промышленного производства стала одной из актуальных проблем, где организация производства должно осуществляться на научной основе с учетом процессов, которые происходят в окружающей среде. Кроме того, во многих промышленных предприятиях отсутствует безотходная технология производства продукции, при котором все сырье и энергия используются наиболее рационально и комплексно в цикле: первичные сырьевые ресурсы - производство-потребление-вторичные ресурсы, и любые воздействия на природную среду не нарушают ее нормального функционирования. Одной из стран, которая в полной мере ощутила на себе угнетающее действие экологии, можно считать Казахстан, имеющий на сегодняшний день уязвимую природную среду. Экология Казахстана является одной из самых больных тем, где антропогенные нагрузки, нарушают естественную способность окружающей среды самовосстанавливаться. И в последние десятилетия принимаются меры по ее охране и оздоровлению окружающей среды, где одним из примеров является переработка и утилизация нефтеотходов на территории «Озеньмунайгаз» [2]. В результате деятельности нефтедобывающей отрасли из – за загрязнения почв нефтешламами накопилось большое количество «замазученного грунта», которое под руководством академика НАН РК Е.Ергожина и его ученика член-корреспондента НАН РК У. Джусипбекова решен вопрос изолирования их негативного воздействия в окружающую среду. В ходе изучения изолированного замазученного грунта было выяснено, что на поверхности гранул образования гидрофобных пленок, которые представляют силоксановые фрагменты. Образованные гидрофобные пленки не прочны и изолированные гранулы в таком виде не выдерживают механические нагрузки. В этой связи для придания механической прочности и переработки изолированного замазученного грунта разработано технология использования их в качестве дорожных покрытий. Выяснено, механическая прочность и эффективность применения рекомендуемой технологии зависит от соотношения смешиваемых компонентов. Использование данной технологии позволяет утилизировать и перерабатывать замазученный грунт решая дорожную и экологическую проблему местности.

Список использованной литературы

- 1.[Электронный ресурс]. Утилизация и переработка нефтешламов в Казахстане kazecosolutions.kz/.../kak-utiliziruyutsya-i-pererabatyvayutsya-nefteshlamy-v-kazahst.
- 2.Джусипбеков У.Ж., Ошакбаев М.Т., Утелбаев Б.Т. Нефтешламы и их утилизация // Science and World. 2017. V1.N.12(52).

СУЛЬФОГУМИН ҚЫШҚЫЛЫН АЛУ ПРОЦЕСІНЕ УЛЬТРАДЫБЫСТЫҚ БЕЛСЕНДІРУ ӘСЕРІ

Жакина А.Х., Такибаева А.Т., Жорабек А.А.

Қазақстан, Қарағанды, Қарағанды Техникалық Университеті., aia86@mail.ru
Қазақстан, Қарағанды, ЖШС «ҚР органикалық синтез және көмір химиясы институты»
e-mail: alzhakina@mail.ru

Бар мәселелерді шешудің ең маңызды элементі тиімді және экономикалық жағынан қолайлы экологиялық технологияларды, оның ішінде топырақты және жерлерді нашарлау, топырақтың құнарлылығын және топырақ жамылғысын қалпына келтіру, ағынды суларды тазарту және т.б. технологияларды дамыту, кеңінен қолдану болып табылады. Сонымен бірге ең шынайы әдістің бірі табиғаттың өзі жасаған қорғауға және қалпына келтіруге механизмдерін қолдануы болып табылады.

Осыған байланысты, экологиялық қауіпсіз препараттарға үлкен қажеттілік бар, сондықтан қазіргі кезде гуминді қышқылдар негізделген препараттар болып табылады.

Кесте 1. Гуминді заттар түрлерінің түрлі еріткіштермен әсерлесуі

ФРАКЦИЯ	СІЛТІ	ҚЫШҚЫЛ	СПИРТ
Фульвоқышқылы	Ериді	Ериді	-
Гиматомеланды қышқылы	Ериді	Ерімейді	Ериді
Гуминді қышқыл	Ерітінді	Ерімейді	Ерімейді
Гумин	Ерімейді	Ерімейді	Ерімейді

Гумин қышқылның негізгі фармакологиялық қасиеттері:

1) Иммундық жүйеге әсері. Гумин қышқылының фенолды топтары иммундық жүйеге демеуші ынталандыру әсерін көрсетеді.

2) Ішектің микрофлорасын реттейді. Гумин қышқылдары ішектің патогенді микрофлорасына бейтараптандырушы әсер етеді, сонымен қатар қабынуға қарсы әсерін көрсетеді.

3) Гумин қышқылдарының адсорбциялық қызметі. Полидисперсті құрылымға байланысты, ГҚ адсорбциялау әсері бар. Тағам дұрыс болмаған жағдайда, ішектің шырышты қабатын инфекциядан кейінгі улы метаболиттердің жұтылуын болдырмайды немесе толығымен алдын алады.

4) Бактерияға қарсы әсері. ГҚ бактерияның жасушаларына және олардың метаболизміне әсер етеді (фталъ қышқылының синтезін басады).

Қазіргі уақытта гуминді қышқылдардың көп алу әдістері бар. Көбінесе тараған әдіс, бұл гуминді заттардың $pH > 7,0$ кезінде сілті ерітінділерді ерітіп, $pH < 2,0$ қышқылды ерітінде тұндыру болып табылады. Гуматтарды алу үшін натрий мен калий гидроксидің, аммиакті, натрий гидрокарбонатты, натрий фторид, натрий ацетатты, натрий пирофосфатты, натрий оксалатты қолданады. Ал гуминді қышқылдарды алу үшін натрий гидроксиді ерітіндісін түрлі концентрацияларда (0,08% -дан 10%-ға дейін) қолдануға болады. Қажетті сілтілі өңдеу саны 1-ден 10-ға дейін болуы мүмкін. Экстракция түрлі температуралық диапазондарда (20 С-тан 100 °С дейін) жүреді.

Бұл әдіс келесі сатылардан тұрады.

1) Битумдврды жою үшін гуминді заттардың көзін хлороформмен өңдеу;

2) 0,1М натрий гидроксиді мен 0,1М натрий пирофосфатымен гуминді заттарды бөліп алу үшін экстракциялау;

3) 5% және 72% күкірт қышқыл ерітіндісімен суда еритін, оңай гидролизге және қиын гидролизге түсетін фракцияларды алу мақсатымен ретті гидролиздеу;

4) рН=1,0 дейін сілті ерітіндіні қышқылдану арқылы гумин қышқылдарын тұнбаға түсіру, ал фульвоқышқылдарын ерітінде қалдыру;

5) гуминді заттарды жоғары емес температурада кептіру (30-40° С).

Сульфогумин алу процестеріне ультрадыбысты зерттеу

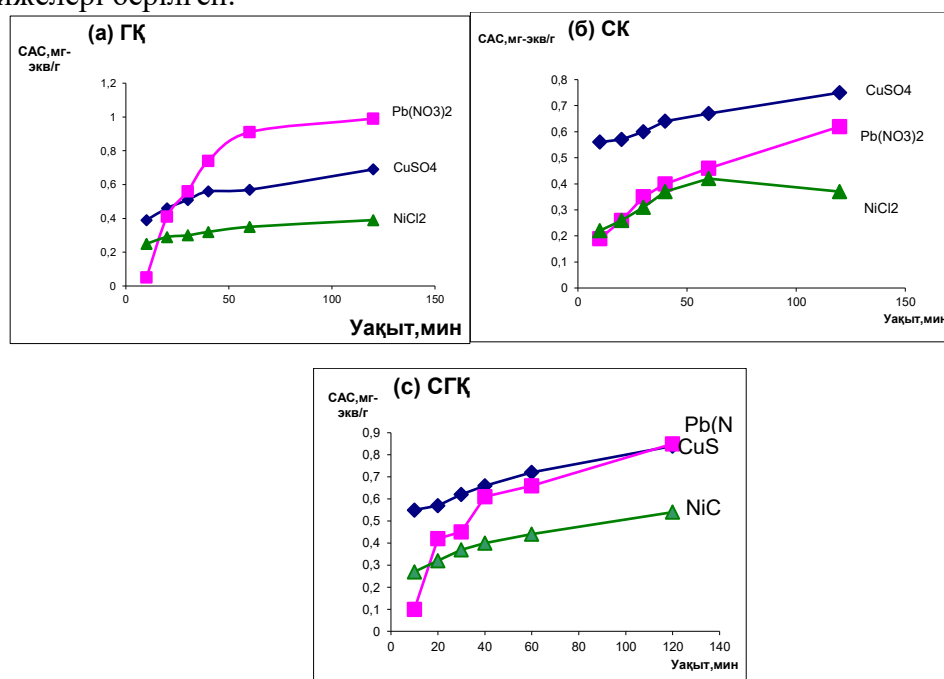
Көмірді сульфурлеу реакциясы ультрадыбыстың әсерінен 5-30 минут бойы өтті. Алынған үлгілерде күкірттің құрамы, қышқыл топтарының қосындысы, сульфогумматтың шығуы анықталған. Деректер 1-кестеде берілген.

Кесте 2. Сульфогуминді алуға ультрадыбыстың әсері

Реагенттердің қатынасы, СГNa: H ₂ SO ₄	УЗО уақыты	Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Шығымы СГNa, %		ΣСООН+ОН, мг-экв/г		Күкірт құрамы, %
			с УЗО	без УЗО	с УЗО	без УЗО	
СГNa: H ₂ SO ₄ , 1:1	5	50	75	60	5	3,25	0.75
	15	50	80	65	5,5	4,00	0.8
	30	50	85	67	6	4,68	0.82
СГNa: H ₂ SO ₄ , 2:1	5	50	70	50	6.5	4,37	0.7
	15	50	75	60	5.3	3,25	0.8
	30	50	80	65	5.5	4,00	0.85

Гумин туындыларының уақытқа байланысты сорбциялық қасиеттерін зерттеу

Гумин туындыларының су ерітінділерінен 25⁰ С кезіндегі уақыт бойынша металдардың иондарды сіңіру кинетикасы зерттелді. 1-суретте көп логарифмдік координаталарда сорбцияның кинетикалық қисығы көрсетілген. Үлгілердің сіңіргіштік қасиетін анықтау үшін олардың Cu(II), Ni(II) и Pb(II) иондарды жұтуы зерттелді. Тәжірибелер статикалық жағдайларда сульфаттардың, нитраттардың және хлорлы тұздардың Т:Ж = 1:25 қатынасы кезінде 25°С температурада, 20-60⁰ С температурада және 10 минуттан тәулікке дейін жүргізілді. 2-кестеде және 1-суреттерде гумин қышқылдарын металл иондарының сіңіруін зерттеу нәтижелері берілген.



1 сурет. Cu(II), Ni(II) және Pb(II) иондары сорбциясының кинетикалық қисықтары: (а)-ГҚ, (б)-НК және (с)-СГҚ

Сорбциялық қасиеттер изотерм әдістерімен зерттелді. 2-кестеге және 1-суреттерге сүйене отырып, зерттеліп отырған иондар үшін САС-ның алмасу сыйымдылығының шекті шамаларына сорбцияның алғашқы 20-30 минутында қол жеткізуге болады. Никель иондарының ерітінділерден сіңіру жылдамдығы да жоғары, дегенмен САС мыс иондарынан төмен.

Пайдаланылған әдебиетер тізімі

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.

2. Левашова А.И., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. Химия и технология природных энергоносителей: учебное пособие / Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. 194 с.

3. Бузлама, А.В., Чернов Ю.Н. Анализ фармакологических свойств, механизмов действия и перспектив применения гуминовых веществ в медицине // ЭиКФ. 2010. Т. 73, № 9. С. 43-48.

4. Платонова В.В., Елесева Д.Е., Швыкин А.Ю. Метод предварительной оценки физиологической активности гуминовых и гуминоподобных веществ // Вестник новых медицинских технологий. 2010. №3. С. 26-29.

5. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Статьи Соровского Образовательного журнала в текстовом формате. Химия. – МГУ им. М.В. Ломоносова, 1997 // Интернет-сайт <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/260.html>.

СИНТЕЗ ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БАЗОВЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Кадирбеков К.А., Югай О.К.

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

В настоящее время нефтеперерабатывающие заводы Казахстана занимаются атмосферной дистилляцией нефти. Образующийся атмосферный остаток, мазут, в основном используется в качестве топлива на ТЭЦ. Смазочные масла в Казахстане не производятся, поэтому их приходится импортировать из стран ближнего и дальнего зарубежья. По прогнозам на 2025 г. спрос на базовые масла в мире составит 40,9 млн.т, в России – 1,5 млн. т, а в Казахстане – порядка 0,6 млн. т в год.

Таблица. Прогноз спроса на базовые масла в России и мире

год	спрос на базовые масла	
	Россия	Мир
2019	1,45	39,3
2020	1,34	36,2
2025	1,51	40,9
2030	1,61	42,0

Смазочные материалы состоят из базовых масел и активных добавок – присадок, которые улучшают их функциональные свойства. Качество масла определяется химическим составом основы, а присадки служат для изменения свойств базового масла.

Различают 2 класса углеводородных синтетических масел:

- 1 – алкилароматические и алкилнафтеновые углеводороды;
- 2 – гидрированные олигомеры α -олефинов.

В этой связи представляет интерес синтез поли- α -олефиновых масел, которые застывают при низких температурах и применяются для производства высококачественных смазочных масел, которые отличаются высокой термической устойчивостью и низкотемпературной реологией. В основном эти масла производятся за рубежом с использованием патентованных технологий.

Сырьем для производства данного класса синтетических масел являются олефины, особенно длинноцепные α -олефины, которые получают пиролизом или термическим крекингом. Поли- α -олефиновые масла получают двухстадийным способом:

- 1 – олигомеризация α -олефинов C_6-C_{20} ;
- 2 – последующая гидрогенизация олигомера.

В качестве катализаторов олигомеризации используются хлористый алюминий в виде его комплексов с ароматическими и хлорированными углеводородами, катализаторы Циглера-Натта с модификаторами, препятствующими росту цепи, кислоты Льюиса и Бренстеда и т.д.

Нами была проведена олигомеризация индивидуального октена 1 и трех фракций дистиллята термического крекинга парафинов (температура плавления 55 °С): I – 80–120, II – 120–140 и III – 140–195 °С.

Состав фракций неоднороден: фракции I и II содержат 55,1 и 60,5 % α -олефинов соответственно, в третьей фракции общее содержание α -олефинов незначительно и не превышает 10,0 %.

Процесс олигомеризации проводили в инертной среде в присутствии катализатора – безводного хлорида алюминия в среде гексана, а также смеси гексана-толуола. Температура 25 °С, время контакта 3 часа.

Как видно из рисунка на безводном хлориде алюминия в среде гептана получены поли- α -олефины с высокой вязкостью при 100 °С (27–40 мм²/с) и невысокой молекулярной массой (450–1230). Полученные олигомеры показывали высокую кинематическую вязкость, поэтому для получения основы для базовых масел требовалась дополнительная стадия – гидрирование.

Добавление толуола к растворителю – гептану приводит к значительному снижению молекулярной массы олигомеров, а также вязкости.

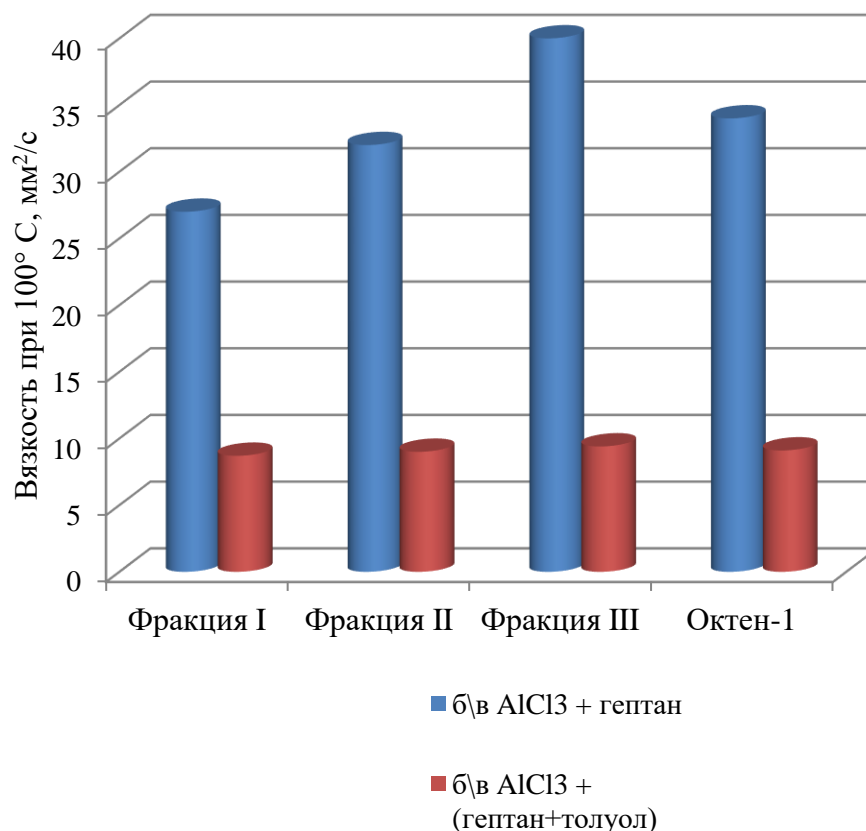


Рисунок. Вязкость (100° С) поли- α -олефинов, полученных олигомеризацией фракций дистиллята термического крекинга парафинов и октена-1

Таким образом, проведено исследование синтеза поли- α -олефинов, которые могут использоваться не только как присадки, но и как основы для базовых масел.

Показано, что в процессе превращения высших α -олефинов общая конверсия зависит от природы растворителя. Ароматический растворитель, вступает в реакцию алкилирования с исходными олефинами, прекращая процесс олигомеризации. Это приводит к снижению молекулярной массы, а также ненасыщенности образующегося продукта.

Установлена потенциальная возможность использования дешевых фракций атмосферных дистиллятов в синтезе поли- α -олефинов.

МОНОТЕРПЕНДЕРДЕН МЕНТОЛ СИНТЕЗІН ЗЕРТТЕУ

Карилхан А., Турсынова А.К.

Қазақстан, Қарағанды, Қарағанды Техникалық Университеті
Қазақстан, Нұр-Сұлтан, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті
e-mail: aidynguljj@mail.ru, tursynova_79@mail.ru

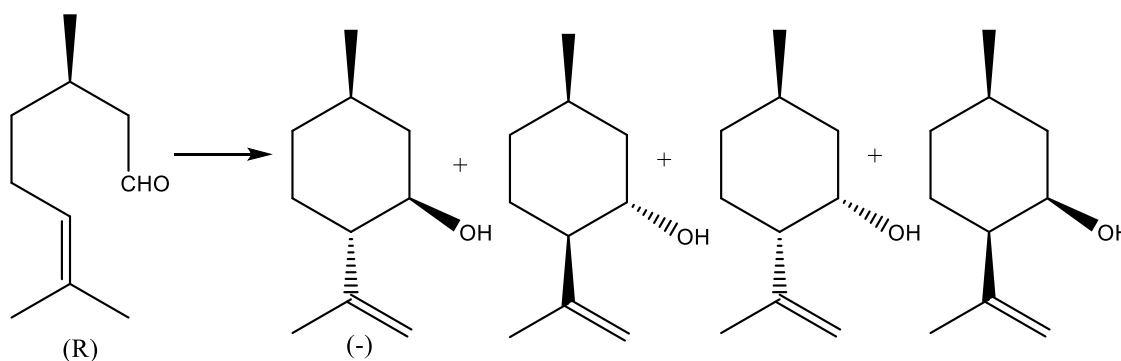
Қазіргі таңда алдыңғы қатардағы елдер органикалық синтездеуді мемлекеттік тұрғыдағы мәселе ретінде қарастырып, аса назар аударып отырғаны белгілі. Органикалық тиімді заттарды оңай әрі тиімді әдістермен синтездеу заман талабы болып есептеледі. Ментол әлемдегі ең кең таралған хош иісті қосылыстардың бірі, фармацевтика, тіс пасталары, темекі, сағыз, косметика және кондитерлік өнімдерді өндіруде қолданылады.

Ментолдың өнеркәсіптік қолданылу аясының кеңдігіне байланысты, ментолдың синтетикалық синтезі химия өнеркәсібіндегі аса маңызды синтездердің бірі. Өсімдіктерден алынатын табиғи монотерпендер, хиральды қосылыстар өнеркәсібінің негізгі және арзан көздері болып табылады. Олардың ішіндегі ең қол жетімділері: би- және үшфункциональды хиральды және гетероцикльды қосылыстарды синтездеу үшін бастапқы материалдар ретінде қолданылатын α - және β -пинен, 2- және 3-карен, лимонен және пулегон.

Жоғарыда аталғандай органикалық зат, ментол да химиялық өнеркәсіпте ерекше қызығушылық тудырады, ол суық тиюді, ревматизмді емдеуге, шаршаудан бұлшықет ауырсынуын жеңілдетуге және басқа да ауруларды емдеуге арналған фармацевтикалық препараттарда кеңінен қолданылатын әлемдегі ең көп таралған хош иісті қосылыстардың бірі.

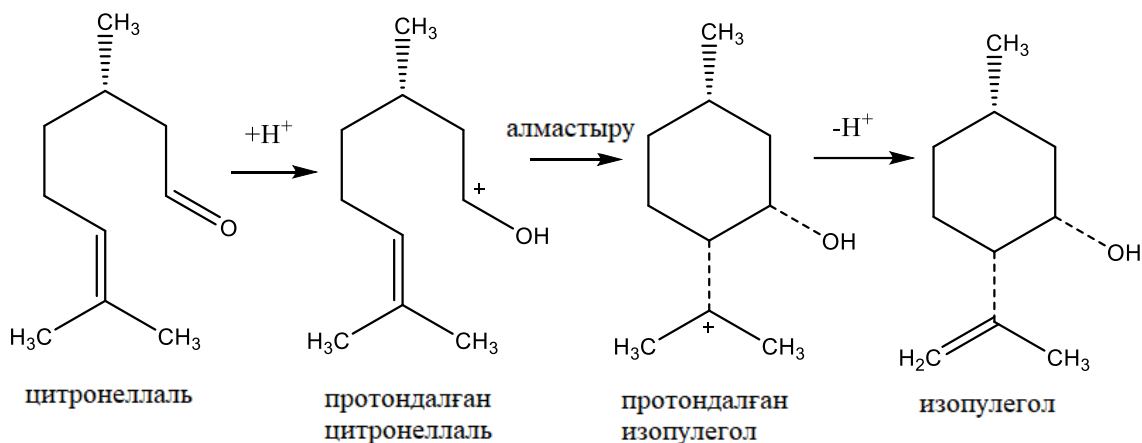
Ауыз қуысын күтуге арналған бірқатар құралдар және косметикалық құрал жабдықтарда табиғи немесе синтетикалық ментол, жалбыз эфир майлары қолданылады, мысалы, жөтелге қарсы құралдарда, тіс пасталарын өндіруде қолданылады.

Ментолдың циклогександық сақинасында үш хиральды орталықтың болуына байланысты, ол төрт жұп стереоизомерді құрайды, бірақ тек (-)- ментолдың өткір иісі, салқындату әсері бар, ал басқа стереоизомерлерде және (+) - ментолда бұл қасиеттер жоқ, сондықтан олардың нарықтық құны төмен болады. Органикалық химияда ментолдың хиральдылығы стереосецификалық (асимметриялық) синтезде қолданылатынды. Ментол синтезінде (-) - изопулегол - бұл өнеркәсіптік өндірістегі өте маңызды аралық өнім (Takasago процесі). Онда тек (-) - изопулеголдың конфигурациясы қолданылатындықтан оның синтезі жоғары стереоселективтілікті қажет етеді. Таза цитронеллальдар 130 – 200°C аралығында қыздырылғанда немесе ультракүлгін сәулесінің әсерінен изопулеголға айналады (1-сызба).



1-сызба. (R) –цитронеллальдан алынған изопулегол изомерлері

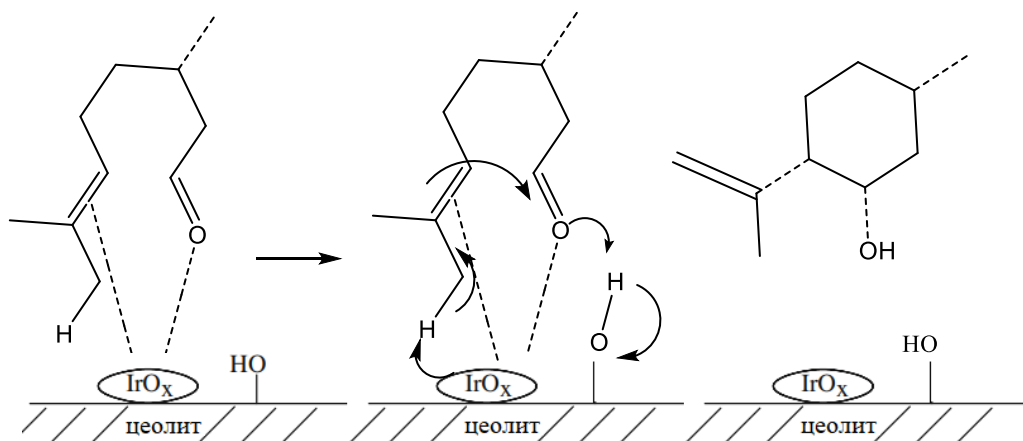
Термиялық циклдену белсенді көміртекеп, кремнеземмен, металл оксидтерімен, бор қышқылымен, сутегі ағынындағы никель сульфаты немесе Cu - Cr және Cu - Cr - Mn катализаторларымен жеделдетіледі.



2 сызба. Цитронеллальды алмастыру механизмі

Ментол өндірісіндегі гетерогенді катализдің келешекті даму жолы цитронеллальдан басталады және ол екі кезенді қамтиды: цитронеллальдың изопулеголға циклденуі (2-сызба) және одан әрі ментолға гидрленуі.

Ал цитронеллальдан гидрленуі 3-сызбада көрсетілген.



3 сызба. Иридий катализаторлары қатысуындағы цитронеллальдың сақиналануы

Бұл сызбалардан изопулеголдың цитронеллальдан гидрлеу арқылы алынғанын айқын көруге болады. Сонымен қатар цитронеллальдан изопулегол және ментолды синтездеуде қолданылатын катализаторларды таңдау маңызды роль атқарады.

Кесте 1. Цитронеллальдың Ir 3% мөлшерін пайдалана отырып, 0,8 МПа H₂, 80⁰С, циклогексан, 24 сағ, әр түрлі негіздерде гидрленуі

Катализатор	Түрленуі (%)	S _{изопулегол} (%)	S _{ментол} (%)	S _{цитронеллол} (%)	S _{3,7-DMO} (%)
3% Ir/Beta	100	0	93	0	7
3% Ir/ZM510	95	89	1	5	5
3% Ir /CBV20A	91	80	0	9	11

Цитронеллальдың изопулеголға циклденуі 3% Ir/ZM510 катализаторы қатысуымен, ал ментолға циклденуі 3% Ir/Beta катализаторы қатысуымен жоғарғы нәтижеге жетуге мүмкіндік беретіндігі 1-кестеден байқалады.

Кесте 2. 3% Ir / Beta катализаторларында цитронеллальды гидрлеуде еріткіштің әсері, 0,8 МПа Н₂, 80 С, 24 сағ, 100% түрлену

	Еріткіш	ϵ^0 (Al ₂ O ₃) ^a	Диэлектрлік тұрақты ^b	S _{изопулегол} (%)	S _{ментол} (%)	S _{3,7- ДМО} (%)	S _{цитронеллол} (%)	Уақыт (h) ^c
1	1.4-диоксан	0,56	2,2189	10	78	5	7	16
2	Толуол	0,29	2,3790	0	89	11	0	12
3	циклогексан	0,04	2,0243	0	93	7	0	10
4	2-пропанол	0,84	20,18	13	46	15	26	24

а) Снайдер элюотропты қатарындағы еріткіш күшінің параметрі;

б) 293,2 К сай мәндері;

с) максимальды түрлену уақыты.

2-кестедегі мәліметтерден Ir/Beta катализаторлары қатысуымен цитронеллальдың бір сатылы гидрленуінде ментол және оның изомерлерінің циклогексан еріткішімен жоғары шығымдылық беретіндігін (93%) көруге болады. Еріткіш, температура және қысым сияқты көрсеткіштерді таңдау изопулеголдың, сонымен қатар ментолдың селективтілігін жақсартады.

80° С-қа дейінгі температурада және 0,8 МПа қысымда төмен диэлектрлік өткізгіштігі бар және беткі қабаты нашар әрекеттесетін еріткіштерді (мысалы, циклогексан) қолдану ментолдың жоғары селективтілігіне әкеледі. Катализатордың салмақтық мөлшері де аса маңызды, 3 % Ir (93% ментол) жақсы нәтиже береді.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Пономарёв, Д.А., Основы химии терпенов: Д.А. Пономарёв, Э.И. Фёдорова; Сыкт. Лесн. Ин. -Сыктывкар: СЛИ, 2014. 56 с.
2. Племенков В.В. Химия изопреноидов: Учебное пособие. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2007. 322 с.
3. Lait, S. M.; Rankic, D. A.; Keay, B. A. 1,3-Aminoalcohols and Their Derivatives in Asymmetric Organic Synthesis // Chem. Rev. 2007. 107. P.767–796.
4. Szakonyi, Z., Fülöp, F. Monoterpene-based chiral β -amino acid derivatives prepared from natural sources: syntheses and applications // Amino Acids. 2011. 41. P.597–608.
5. El Alami, M.S.I., El Amrani, M.A., Agbossou-Niedercorn, F., Suisse, I., Mortreux, A. Chiral Ligands Derived from Monoterpenes: Application in the Synthesis of Optically Pure Secondary Alcohols via Asymmetric Catalysis // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21. P. 1398-1413.
6. Гольдин Е.Б., Гольдина В.Г. Эколого-биологическое значение терпенов и их практическое использование: методологические аспекты // Экосистемы, их оптимизация и охрана. 2011. Вып. 4. С. 104-111.
7. Nariman F. Salakhutdinov, Konstantin P. Volcho and Olga I. Yarovaya Monoterpenes as a renewable source of biologically active compounds // A collection of invited papers based on presentations at the XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Mendeleev XX), held in Ekaterinburg, Russia, September 25–30, 2016.
8. Eder J. Lenardao, Giancarlo V. Botteselle, Francisco de Azambuja, Gelson Perin and Raquel G. Jacob Citronellal as key compound in organic synthesis // Tetrahedron. 2007. 63. P. 6671–6712.
9. Florentina Neat, Simona Coman, Vasile I. Parvulescu, G. Poncelet, Dirk De Vos, Pierre Jacobs Heterogeneous Catalytic Transformation of Citronellal to Menthol in a Single Step on Ir-Beta Zeolite Catalysts // Top Catal. 2009. 52. P. 1292–1300.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СТИРОЛА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ В ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Комарова Е.В.

Россия, г. Уфа, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», e-mail: ket87v@mail.ru

При высоких современных производственных мощностях производства стирола методом дегидрирования этилбензола с водяным паром в размере до 700 тыс. т в год объемы образующегося водного конденсата после охлаждения и конденсации контактного газа достигают миллиона тонн в год и содержат до 95 мг/дм³ остаточного стирола, что не позволяет использовать его для выработки вторичного водяного пара с жесткими требованиями по содержанию остаточных углеводородов в размере 0.3 - 5 мг/кг в зависимости от давления пара [1]. Применяемый способ очистки методом ректификации с водяным паром осуществляется при температурах выше 75 °С. При повышенных температурах стирол способен к термоиницированию. Учитывая ограниченную растворимость стирола в воде, реакция полимеризации осуществляется как в растворе, так и в мицеллах. При реакции в растворе образующийся полимер (или макрорадикал) выпадает в осадок, а в выпадающих в осадок полимерных частицах может уже идти эмульсионная полимеризация. Источником образования полимерных частиц могут быть частички выпавшего полимера и мицеллы мономера [2]. По этой причине в результате очистки водного конденсата от остаточного стирола при повышенных температурах в нем образуются полимерные частицы, которые при выработке вторичного водяного пара вызывают отложения на поверхностях котлов-утилизаторов в процессе выработки вторичного водяного пара, и приводят к невозможности утилизации со сточными водами.

Образование мицелл эмульсии стирола в воде обуславливается силами поверхностного натяжения за счет некомпенсированного поля межмолекулярных сил на межфазной поверхности. Чем интенсивнее межмолекулярное взаимодействие в жидкости, тем больше величина поверхностного натяжения. По этой причине значения поверхностного натяжения полярных жидкостей выше, чем неполярных. Для границы раздела двух несмешивающихся жидкостей поверхностное натяжение имеет величину, существенно отличную от поверхностных натяжений каждой из жидкостей [3,4].

Известно довольно много методов определения поверхностного натяжения жидкостей, разделяемых на две группы – статические и динамические. Для чистых жидкостей, соприкасающихся только со своим насыщенным паром или воздухом, значения поверхностного натяжения, определенные различными методами, имеют небольшие расхождения [5].

Поверхностное натяжение чистых жидкостей при повышении температуры понижается, что обусловлено уменьшением интенсивности сил межмолекулярного взаимодействия [3,4]. И, если значения поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода-воздух в зависимости от температуры, определены различными методами и присутствуют во многих справочниках физико-химических величин, то значения поверхностного натяжения на границе стирол-воздух широко известны только при некоторых температурах.

Для определения поверхностного натяжения на границе раздела фаз стирол-воздух нами выбран статический метод давления пузырька (метод Ребиндера) [5,6], обладающий достаточной точностью и простотой реализации в лабораторных условиях на установке, основными компонентами которой являются капилляр, термостат, манометр и аспиратор. В этом методе поверхностное натяжение определяется по величине давления, при котором происходит отрыв пузырька воздуха, выдуваемого в жидкость через капилляр. В момент

отрыва пузырька от капилляра давление максимально, что пропорционально поверхностному натяжению жидкости. Таким образом, в момент отрыва пузырька:

$$p = h \cdot \rho \cdot g + \frac{2 \cdot \sigma}{R}, \quad (1)$$

где h – глубина погружения капилляра, м;

ρ – плотность жидкости, кг/м^3 ;

σ – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом (воздухом), Н·м;

g – ускорение свободного падения, м/с^2 .

R – радиус кривизны поверхности пузырька, равный радиусу капилляра в момент отрыва пузырька, м.

Поверхностное натяжение определяли по формуле (1) при $h=0$, а R как радиус капилляра в пипетке и его значение можно рассчитать по давлению p_0 отрыва пузырька стандартной жидкости с точно известным значением поверхностного натяжения σ_0 по формуле:

$$R = \frac{2 \cdot \sigma_0}{p_0}. \quad (2)$$

Учитывая (2), поверхностное натяжение стирола рассчитывалось по формуле:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot p}{p_0}, \quad (3)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение дистиллированной воды, Н·м;

p – давление по манометру при отрыве пузырька с воздухом в стироле, Па;

p_0 – давление по манометру при отрыве пузырька с воздухом в дистиллированной воде, Па.

Величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз стирол-воздух находились экспериментально при температурах 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 °С при атмосферном давлении. Данные по поверхностному натяжению на границе раздела фаз вода-воздух – справочные [7].

Значения поверхностного натяжения на границе раздела фаз стирол-вода были рассчитаны по правилу Антонова, согласно которому межфазное натяжение равно разности между двумя поверхностными натяжениями несмешивающихся жидкостей [5]:

$$\sigma = \sigma_2 - \sigma_1, \quad (4)$$

где σ_2 – поверхностное натяжение на границе вода-воздух, Н·м;

σ_1 – поверхностное натяжение на границе стирол-воздух, Н·м.

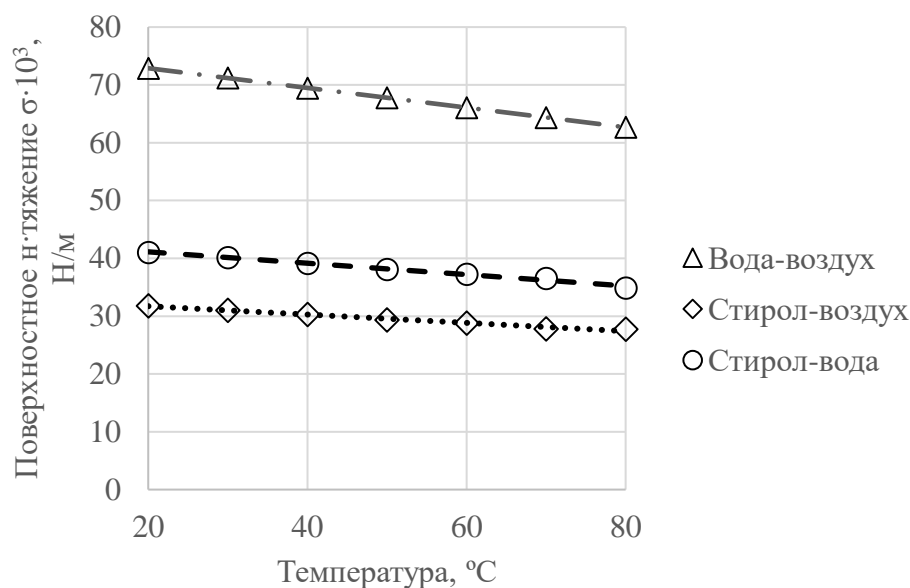


Рисунок 1. Зависимость поверхностного натяжения на границе раздела фаз от температуры

Поскольку зависимость поверхностного натяжения жидкостей от температуры при температурах, далеких от критической, близка к линейной [5,6], температурную зависимость поверхностного натяжения на границе фаз стирол-вода описали линейной зависимостью, определенной методом наименьших квадратов:

$$\sigma(t) = -0,0983 \cdot t + 43,089, \quad (11)$$

где $\sigma(t)$ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз стирол-вода, $\cdot 10^3$ Н·м;
 t – температура, °C.

Полученная зависимость позволяет определить значения поверхностного натяжения на границе раздела фаз стирола и воды при различных температурах. Данные значения могут быть использованы при расчете абсолютного давления внутри капли стирола, которое складывается из общего давления системы и избыточного давления в капле, создаваемого силами поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Давление является параметром, интенсифицирующим процесс полимеризации стирола за счет термоинициирования [8]. Поэтому, расчет абсолютного давления внутри капли стирола в водной эмульсии может иметь практическую ценность с точки зрения описания процесса нежелательной самопроизвольной полимеризации стирола в водном конденсате. Поскольку имеющиеся данные о кинетических параметрах процесса полимеризации стирола в водной эмульсии при порозности, стремящейся к единице, за счет термоинициирования весьма ограничены, ввиду того, что данный процесс не является целевым и задача очистки водного конденсата от стирола стала актуальной лишь с позиций возвращения водного конденсата в производственный цикл и снижения нагрузки на систему очистки промышленных стоков.

Список использованной литературы

1. Нормы качества питательной воды и пара, организация водно-химического режима и химического контроля паровых стационарных котлов-утилизаторов и энерготехнологических котлов РД 24.032.01-91.
2. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров. М: Мир, 1974. 614 с.
3. Клындюк А.И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей. Минск: БГТУ, 2011. 317 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов – 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1988. 464 с.

5. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Изд-во «Высшая школа», 1973. 208 с.
6. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец.вузов. М.: Высш. шк.- 1983. 216 с.
7. Никольский Б.П. Справочник химика. Второе издание, перераб. и доп. Т.1. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1962. 1075 с.
8. Софьина С.Ю., Темникова Н.Е. Русанова С.Н. Технология полимеров: Учебно-методическое пособие. Казань: Изд-во КНИТУ, 2018. 140 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Кудышкин В.О., Бозоров Н.И., Ашуров Н.Ш., Ашуров Н.Р., Рашидова С.Ш.

Узбекистан, г. Ташкент, Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики
Узбекистан, e-mail: persival2015@yandex.ru; polymer@academy.uz

Одним из наиболее известных способов создания биоразлагаемых материалов на основе полиолефинов является придание им биологической разрушаемости за счет введения в полимерную композицию наполнителей, способных к биодegradации под воздействием факторов окружающей среды. В частности, для создания биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена в качестве наполнителя часто используют крахмал [1]. Для разрыва водородных связей между макромолекулами крахмала и перевода его в термопластичное состояние получены композиции полиэтилена и крахмала в которых глицерин и вода были использованы в качестве пластификаторов для уменьшения трения между полимерными цепями [2]. Был достигнут положительный эффект от использования в качестве пластификатора дистиллированных моноглицеридов [3]. Крахмал может быть смешан с полиэтиленом, используя глубокие эвтектические растворители в качестве модификаторов. Применение подобных растворителей не только увеличивает количество устойчивого материала, включенного в пластик, но и улучшает механическую деградацию после погружения композиции в воду [4]. Для улучшения совместимости используют компатибилизаторы - структуры, которые включают компоненты смешиваемых полимеров в виде блок- или привитого сополимера [5-8]. Основная функция компатибилизатора сводится к предотвращению коалесценции частиц дисперсной фазы, уменьшению межфазного натяжения и стабилизации заданных размеров. При этом крахмал должен быть переведен в термопластичное состояние. Для реализации концепции компатибилизации полиэтилен должен быть функционализирован. Для этих целей, в частности, синтезируют сополимеры полиэтилена с акриловой кислотой (АК), имеющие блочную структуру [7,8]. Ранее нами синтезированы привитые сополимеры АК на низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) [9].

Синтез привитых сополимеров акриловой кислоты на низкомолекулярный полиэтилен

Синтез подобных сополимеров интересен тем, что в них сочетаются как блоки, содержащие олефиновые гидрофобные звенья, так и блоки АК, способные к взаимодействию с полисахаридами. Это дает возможность применять данный сополимер в качестве компатибилизатора для создания композиций полиэтилена и природных полисахаридов [10].

Объектами исследования являлись: НМПЭ высшего сорта, выпускаемый Устюртским Газохимическим комплексом (Узбекистан) в качестве побочного продукта при получении полиэтилена высокой плотности по технологии "LOTTE Chemical Corporation" (Корея). НМПЭ имел следующие основные характеристики- температура начала плавления 110⁰С, белизна 90%, зольность 0.028%. Ледяная АК производства NIMEDIA Laboratories (Индия). Перегранный мономер имел физико-химические характеристики, совпадающие с литературными данными: для АК $T_{кип} = 141,6^0C$ при 760 мм рт. ст., показатель преломления $n_d^{20}=1,4224$. В качестве инициатора использовали ПБ предварительно очищенную перекристаллизацией.

Синтез привитых сополимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) и акриловой кислоты (АК) осуществляли по радикальному механизму при различных соотношениях [НМПЭ]:[АК], при температуре 95⁰С в атмосфере азота. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружали расчетное количество НМПЭ. Добавляли растворитель оксилон. Колбу помещали в термостат. При перемешивании температуру доводили до 95±0,5⁰С. При этой температуре наблюдалось растворение НМПЭ. Далее в колбу добавляли

расчетное количество АК и инициатор ПБ. Синтез осуществляли в атмосфере азота. Время процесса не более 2 часов обусловлено скоростью распада перекиси бензоила при данной температуре. Через некоторое время наблюдалось помутнение раствора, вызванное очевидно появлением полимеров и сополимеров АК, нерастворимых в ксилоле. После завершения полимеризации реакцию массу осаждали в ацетон с целью удаления непрореагировавшей АК и растворителя. После этого продукт реакции, представляющий из себя смесь гомополимера АК и привитого сополимера отфильтровывали под вакуумом. Осадок 2-3 раза промывали ацетоном для полного удаления ксилола и мономера и сушили под вакуумом до постоянной массы (m). Полученный продукт неоднократно промывали дистиллированной водой с целью удаления полиакриловой кислоты от сополимера. Затем также отфильтровывали под вакуумом и высушивали до постоянной массы (m_2). Массу растворимой в воде фракции $m_3 = m - m_2$ принимали за массу гомополимера АК [9]. Для определения состава привитых сополимеров анализировали содержание карбоксильных групп титрованием спиртовым раствором едкого калия в присутствии индикатора фенолфталеина.

Синтезированные сополимеры представляли собой белые, порошкообразные вещества, нерастворимые в воде и органических растворителях. Исследована зависимость состава сополимера от соотношения НМПЭ:АК в реакционной смеси. О факте образования сополимера свидетельствует, прежде всего увеличение массы продукта реакции (после удаления гомополимера АК) по сравнению с массой исходного НМПЭ. Этот привес тем больше, чем больше соотношение НМПЭ:АК в исходной реакционной смеси. Другим доказательством образования сополимера является наличие карбоксильных групп в продукте реакции после отделения гомополимера АК. Такие результаты однозначно свидетельствуют о том, что имеет место прививка блоков АК к НМПЭ. Одновременно с этим, протекает и процесс гомополимеризации АК. Причем, увеличение содержания АК в реакционной смеси приводит к закономерному увеличению выхода гомополимера АК.

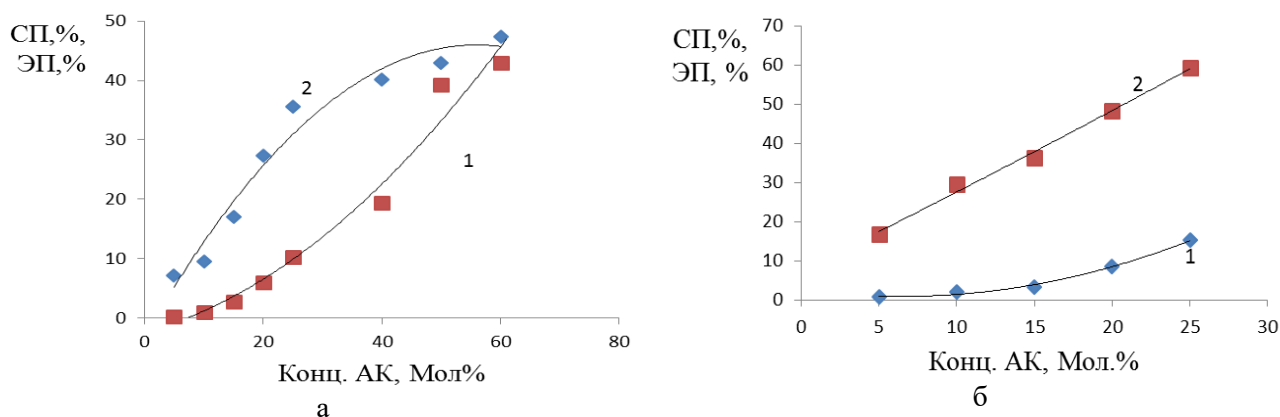


Рисунок 1. Зависимость Степени и эффективности прививки от концентрации АК в реакционной смеси. [ПБ] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (а), [ПБ] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (б)

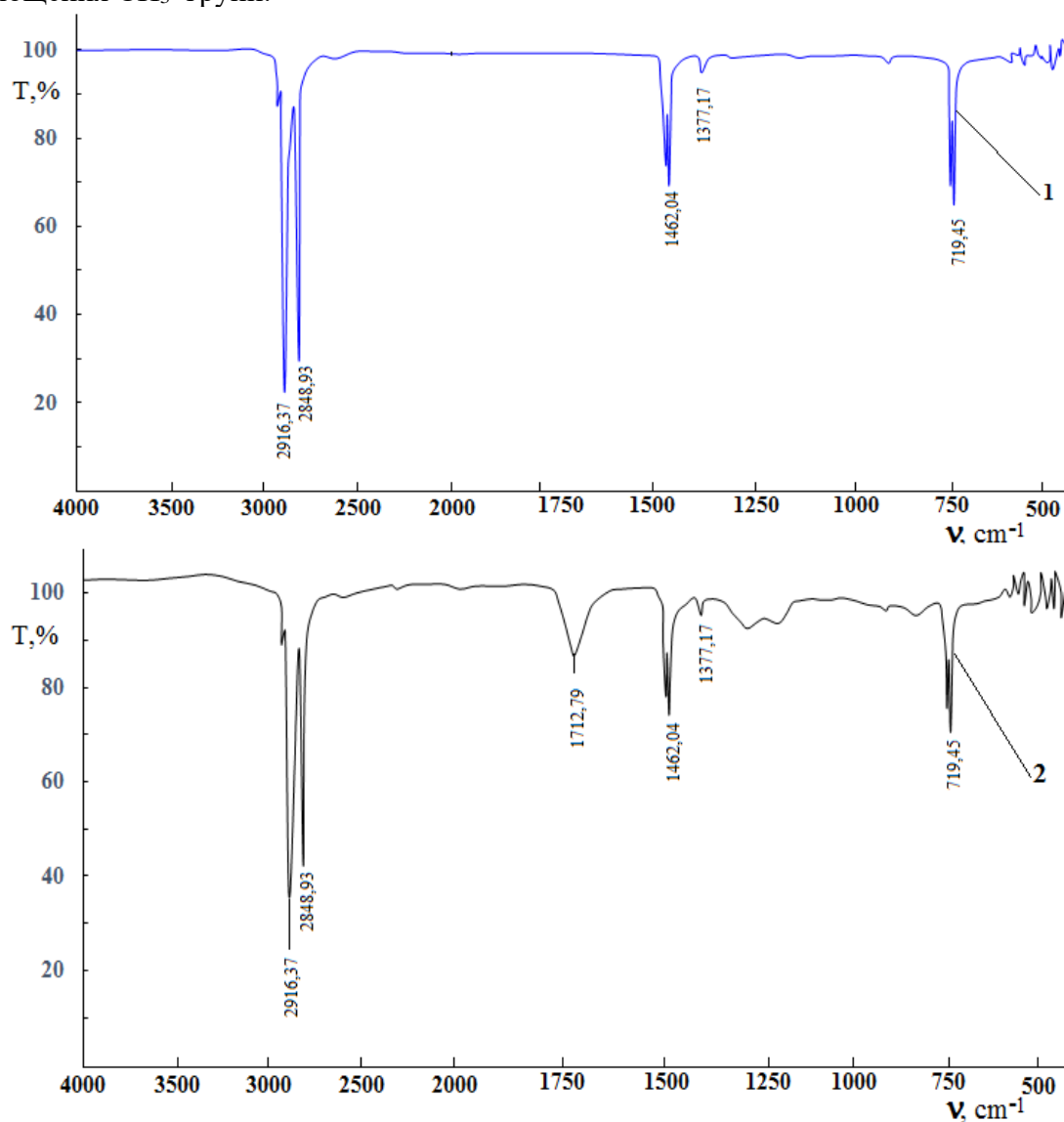
Варьируя соотношение НМПЭ и АК в реакционной смеси можно синтезировать сополимеры с высоким содержанием АК. Степени и эффективности прививки приведены на рис. 1. Увеличение содержания АК в реакционной смеси приводит к росту как степени, так и эффективности прививки. Причем, как видно из рис. 1 (а), эффективность прививки практически перестает увеличиваться при достижении ЭП 40-45%. Это свидетельствует о том, что существенную роль играет реакция гомополимеризации АК.

Для практических целей, в частности, для использования привитого сополимера в качестве компатибилизатора нет необходимости получать высокое содержание второго компонента. Поэтому мы синтезировали сополимеры, содержащие в своем составе

небольшое количество АК. Эксперименты были проведены при более низких концентрациях инициатора (Рис. 1 б).

Увеличение концентрации АК в реакционной смеси также приводит к закономерному росту содержания звеньев АК в сополимере. При этом наблюдается закономерность увеличения содержания АК в сополимере и эффективность прививки при проведении синтеза при более низкой концентрации инициатора (Рис. 1 а и б).

Факт образования привитых сополимеров подтвержден также методом ИК-Фурье спектроскопии (Рис. 2). ИК- спектроскопические исследования синтезированных привитых сополимеров осуществляли с использованием ИК Фурье- спектрометра “IRTracer-100” (SHIMADZU CORP., Япония 2017) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe, спектральный диапазон по шкале волновых чисел- $4000 \pm 400 \text{ см}^{-1}$; разрешение- 4 см^{-1} , чувствительность соотношение сигнал/шум- 60000:1, скорость сканирования- 20 спектров в секунду. В спектре НМПЭ наблюдаются полосы поглощения при 700 см^{-1} и 1470 см^{-1} , характеризующие маятниковые и деформационные колебания- CH_2 групп. В области 2920 см^{-1} и 2850 см^{-1} наблюдается дублет сильных полос поглощения характеризующих симметричные и асимметричные валентные колебания CH_2 - групп. При 1377 см^{-1} проявляется слабая полоса поглощения CH_3 -групп.



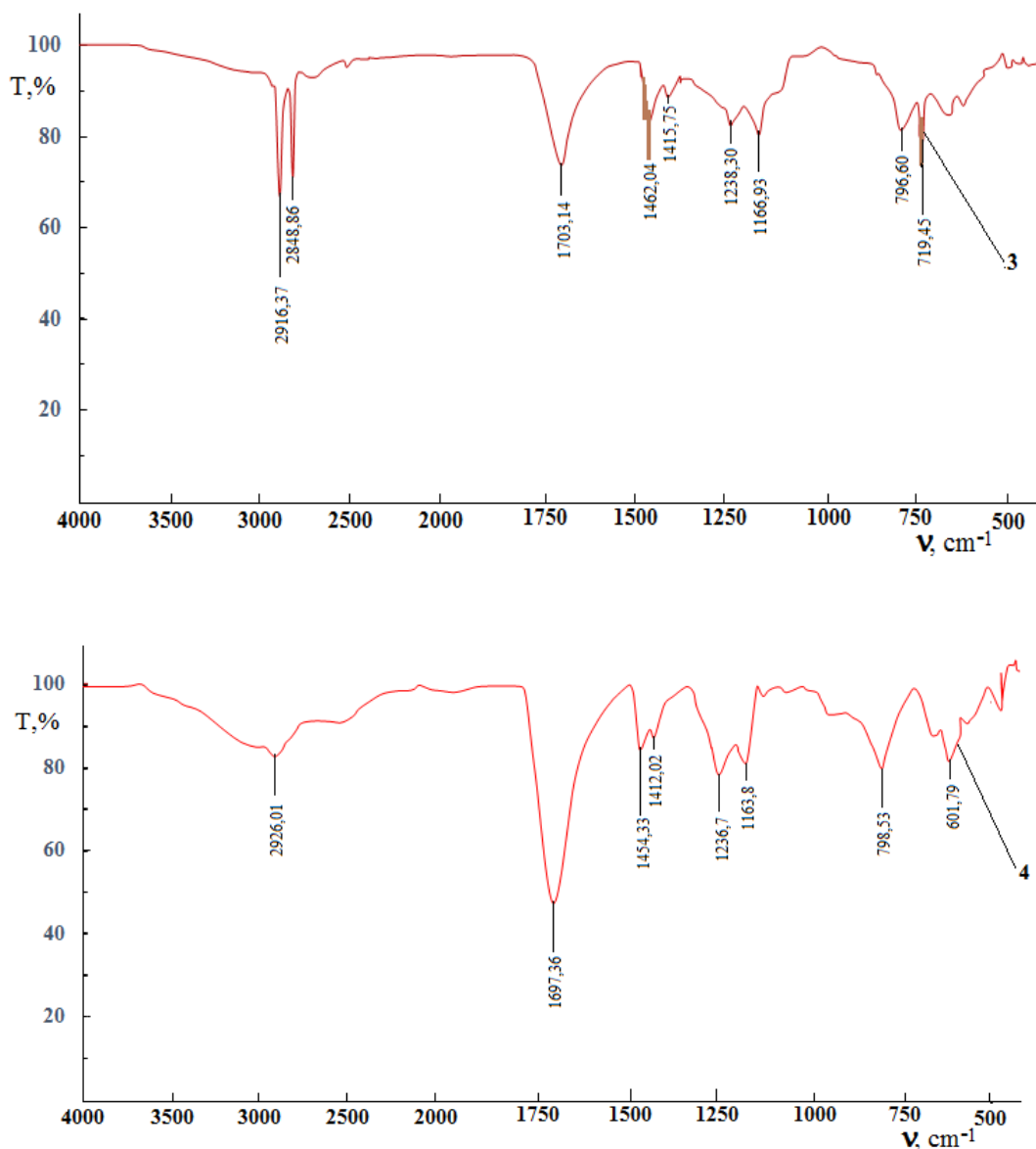


Рисунок 2. ИК-Фурье спектры НМПЭ (1), привитых сополимеров НМПЭ:АК 85:15 (2), 25:75 (3), ПАК (4)

В спектре привитого сополимера НМПЭ:АК сохраняются вышеуказанные полосы поглощения, и появляется новая полоса с максимумом в области 1700 cm^{-1} , характеризующая $\text{C}=\text{O}$ группу АК, полосы поглощения, характеризующие симметричные валентные колебания $-\text{COO}^-$ групп, проявляются при 1400 cm^{-1} . В области $1257, 1153 \text{ cm}^{-1}$ имеются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний $\text{C}-\text{O}$. Интенсивность полос поглощения увеличивается с ростом содержания звеньев АК в привитом сополимере [9].

Рентгенографические исследования образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с монохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ -излучением при 22 kV и силе тока 10 mA . Образцы исследовались в виде пленок. Съемку проводили в интервале $2\theta=2^\circ-52^\circ$. Расчет степени кристалличности (СК) проводили по оценке интенсивности максимального пика и по формуле:

$$СК = \frac{I_k}{(I_k + KI_a)} \cdot 100\%$$

где I_k и I_a – интенсивности кристаллического рефлекса и аморфного рассеяния, соответственно, K - поправочный коэффициент.

Размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где L - эффективный размер кристаллита, Å ; λ - длина волны = 1,5418 Å , 2θ - брэгговский угол, град.; k - коэффициент, зависящий от формы кристаллита $k=0,9$; β - ширина полувысоты пика, градус.

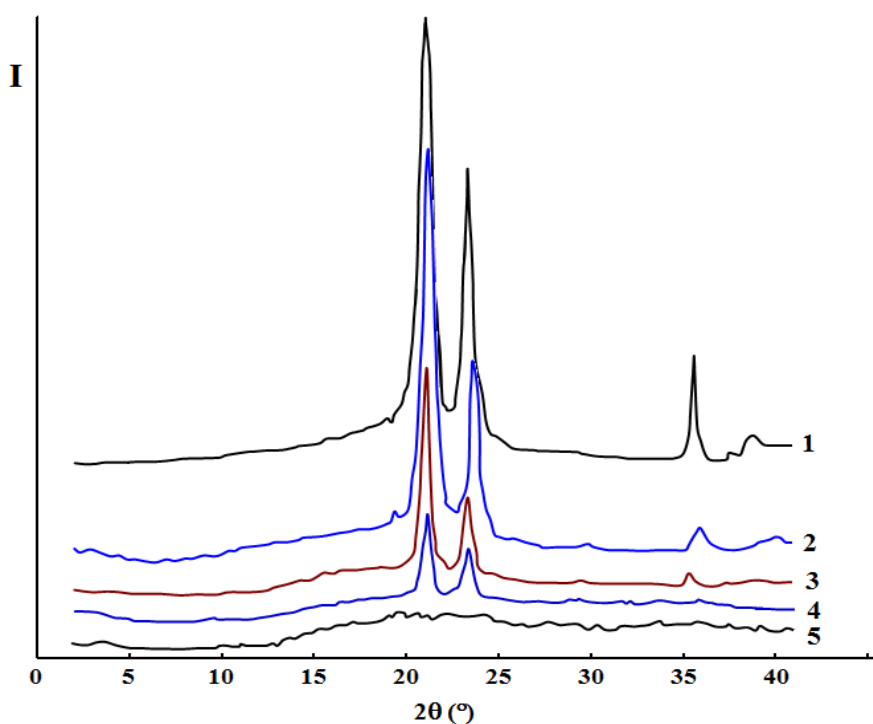


Рисунок 3. Рентгеновские дифракционные кривые исходного НМПЭ-(1) и привитых сополимеров НМПЭ и АК, синтезированных при соотношениях: 80-20 (2), 50:50 (3), 25:75 (4), ПАК (5)

На основе полученных дифрактограмм (Рис.3) были рассчитаны степень кристалличности сополимеров и основные структурные характеристики (табл. 1). В рентгеновских дифрактограммах наблюдаются кристаллические рефлексы при $2\theta=21^\circ$ и 23° , относящиеся к плоскостям (110) и (200) интенсивность которых уменьшается с ростом содержания АК в сополимере. При $2\theta=36^\circ$ наблюдается кристаллический рефлекс относящейся плоскости (020), который уменьшается и становится шире с увеличением содержания АК, и исчезает при содержании АК 50%.

Таблица 1. Параметры кристаллических структур привитых сополимеров НМПЭ и АК, синтезированных при различных соотношениях. Растворитель – о-ксилол. T= 950С.[I]= 1.10⁻³моль/л

Концентрация компонентов, мол. %		Дифракция на пике	2θ, град	d, Å	β, град	Lhkl, Å	СК,%
[НМПЭ]	[АК]						
100	-	110	21.33	4.166	0.17	528.8	59,6
		200	23.64	3.763	0.085	1062	
95	5,0	110	21.30	4.171	0.16	561.8	58,7
		200	23.65	3.762	0.075	1203	
90	10	110	21.28	4.175	0.155	579.9	57,5
		200	23.55	3.778	0.07	1289	
85	15	110	21.32	4.167	0.14	642.1	56,6
		200	23.75	3.746	0.065	1389	
80	20	110	21.28	4.175	0.13	691.4	54,2
		200	23.79	3.74	0.06	1505	
75	25	110	21.17	4.197	0.125	718.9	51,2
		200	23.27	3.822	0.055	1640	
60	40	110	21.61	4.112	0.11	817.6	45,6
		200	23.8	3.739	0.11	820.7	
50	50	110	21.16	4.199	0.065	1383	38,5
		200	23.44	3.795	0.12	751.8	
40	60	110	21.3	4.171	0.08	1124	25,9
		200	23.55	3.778	0.125	721.9	
25	75	110	21.13	4.205	0.07	1284	19,5
		200	23.4	3.802	0.115	784.5	

Здесь, d-межплоскостное расстояние, Å; Lhkl- размер кристаллита, Å.

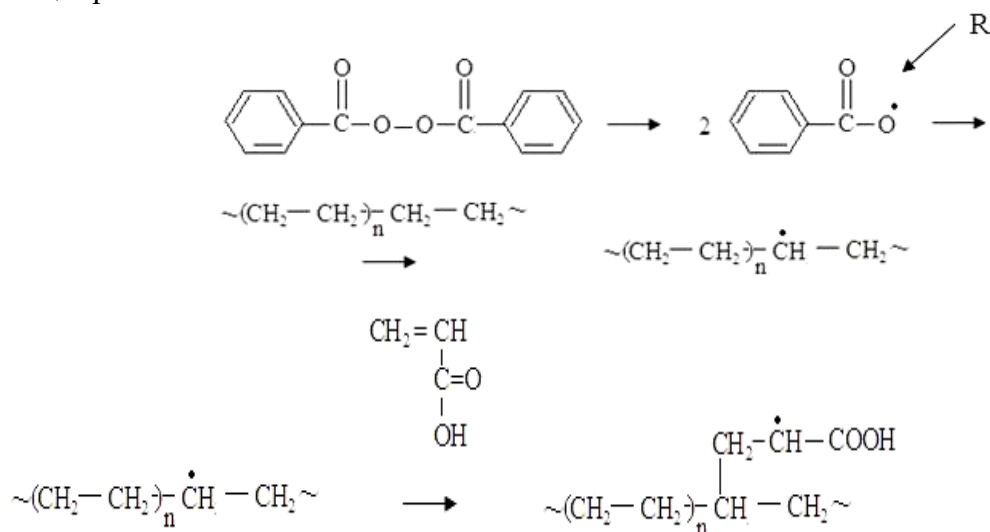
Увеличение содержания звеньев АК от 0 до 25% приводит к небольшому возрастанию размеров кристаллита, как по направлению 200, так и по направлению 110. При этом как размер кристаллита по направлению 200 в диапазоне состава сополимера от 0 до 25% содержания звеньев АК существенно больше чем размер кристаллита по направлению 110. Такое увеличение размера кристаллита можно объяснить ростом дефектов в кристалле с увеличением доли объемных блоков АК в боковых цепях. Дальнейший рост содержания звеньев АК в сополимере от 25 до 40% приводит к резкому снижению размера кристаллита по направлению 200 от 1700 до 800 Å. По направлению 110 характер изменения размера кристаллита в диапазоне состава сополимера от 25 до 40% такой же как в диапазоне состава содержания звеньев АК от 0 до 25%, то есть так же незначительно увеличивается. При содержании в сополимере 40% звеньев АК размер кристаллита одинаков как по направлению 200, так и по направлению 110. Дальнейшее увеличение содержания АК в сополимере (от 40 до 80%) не приводит к изменению размера кристаллита по направлению 200. По направлению 110 размер кристаллита резко увеличивается при увеличении содержания звеньев АК от 40 до 50%, при дальнейшем увеличении содержания звеньев АК уже существенно не меняется.

Таким образом, введение больше 50% АК в сополимер приводит к нарушению его кристаллической решетки в данном направлении. Это может быть связано с тем, что образование сополимера НМПЭ:АК приводит к дезориентации ламеллярных структур

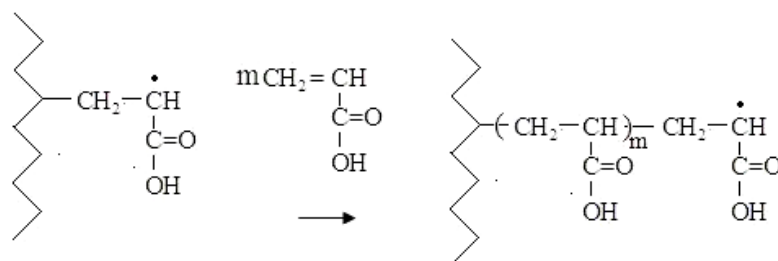
НМПЭ. Образование привитого сополимера НМПЭ:АК препятствует кристаллизации из-за большого пространственного объема боковых групп, сформированных блоками акриловой кислоты, которые не дают возможности переходить в ориентационное состояние. Полученные закономерности показывают закономерное уменьшение степени кристалличности сополимера при увеличении содержания в нем АК. Очевидно, что такое снижение степени кристалличности, связанное с введением боковых групп, затрудняющих ориентацию, будет общим явлением, которое практически не зависит от природы прививаемого мономера [9].

На основании полученных результатов можно предложить следующий механизм привитой сополимеризации АК на НМПЭ:

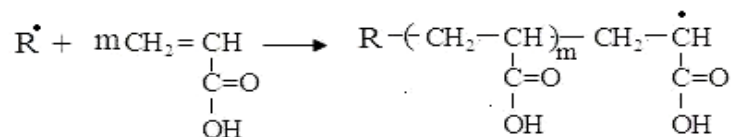
Инициирование:



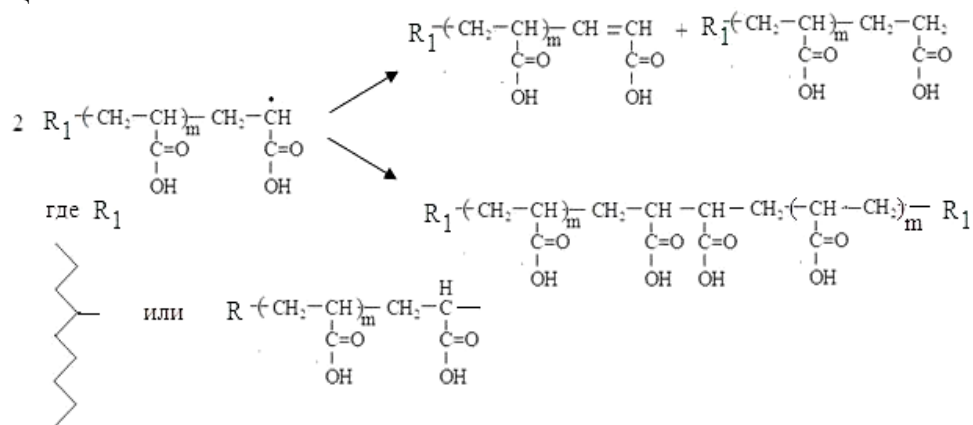
Рост цепи:



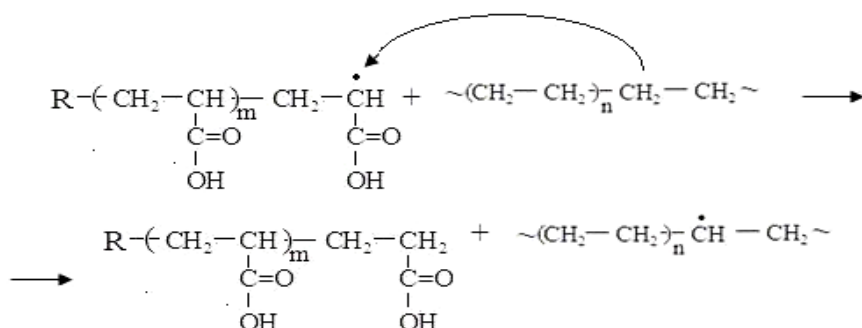
Гомополимеризация АК



Обрыв цепи:



Также следует учитывать, что образование активных центров на молекулах НМПЭ может осуществляться за счет реакций передачи цепи от активного радикала роста.



Важно отметить, что поскольку АК является активным мономером и способна к гомополимеризации по радикальному механизму, то привитой сополимер будет состоять из блоков АК различной длины, которые статистически распределены по основной цепи НМПЭ. К увеличению степени прививки приводит как увеличение центров прививки к цепи НМПЭ, так и увеличение степени полимеризации самих блоков, содержащих АК. В этом заключается существенное отличие привитой сополимеризации АК на НМПЭ от модификации последнего малеиновым ангидридом. Как известно, малеиновый ангидрид может прививаться на цепь НМПЭ только в виде одиночных звеньев. Таким образом, впервые синтезированы привитые сополимеры акриловой кислоты на низкомолекулярный полиэтилен в растворе. Установлено влияние соотношения компонентов реакционной смеси на состав сополимеров и эффективность прививки. Показано, что наличие звеньев акриловой кислоты в сополимере приводит к закономерному снижению степени кристалличности. Полученные сополимеры представляют интерес в качестве компатибилизаторов для создания композиций полиэтилена в смесях с полярными полимерами, совместимыми с АК. Использование НМПЭ для получения привитого сополимера имеет преимущества по сравнению с его высокомолекулярным аналогом. Процесс синтеза можно проводить в достаточно мягких условиях в растворе. Кроме того, можно ожидать, что такой привитой сополимер будет обладать одновременно и свойствами лубриканта, поскольку присутствие НМПЭ в композиции снижает показатель текучести расплава и облегчает ее переработку в изделие.

О взаимодействии привитого сополимера и крахмала

Предпринята попытка исследования химического взаимодействия крахмала и модифицированного акриловой кислотой НМПЭ для установления возможности его практического применения в качестве компатибилизатора в композициях полиэтилен - крахмал [10]. Приготовление смесей модифицированного НМПЭ и кукурузного крахмала проводили на лабораторной установке в условиях сдвигового поля. Для проведения экспериментов синтезированы привитые сополимеры в соотношениях НМПЭ:АК 60:40 (СПЛ-1) и 90:10 (СПЛ-2). Эти сополимеры смешивали на лабораторной установке с крахмалом в соотношении сополимер: крахмал 4:1 и 1:4. Смешение осуществляли при 130⁰С в течение 30 мин.

Проведены ИК- спектроскопические исследования смесей (Рис. 4) ИК-спектр крахмала определяется, в основном, поглощением трех гидроксильных групп, находящихся в составе глюкопиранозного звена. Из-за образования водородных связей существует ряд стабильных надмолекулярных структур, которые связаны между собой неупорядоченными областями полимера. Такое многообразие конфигураций молекулы крахмала обуславливает сильное уширение полос поглощения.

Как видно из экспериментальных данных для образцов композита СПЛ с крахмалом при различных соотношениях в ИК спектрах наблюдаются все характерные полосы поглощения и в области «отпечатков пальцев» и в области валентных колебаний, а также появляются полосы поглощения характерные для сложноэфирной группы (рис. 4).

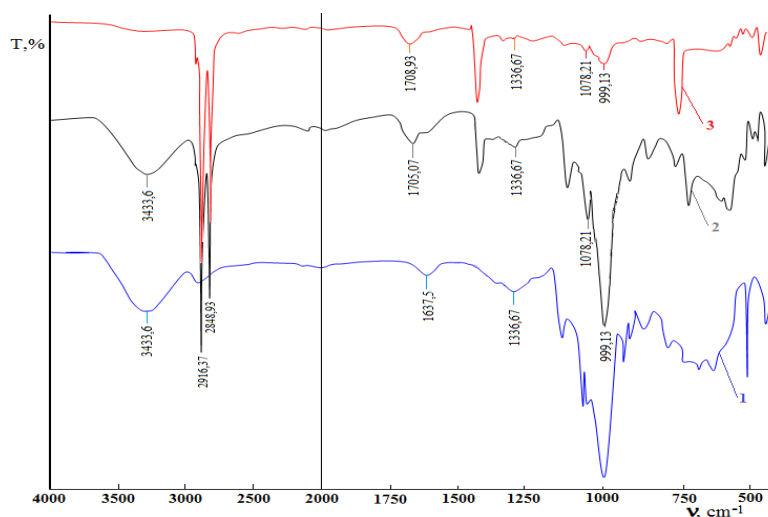


Рисунок 4. ИК- спектр крахмала (1) смеси сополимера с крахмалом при соотношении 4:1 (2), при соотношении 1:4 (3)

Для композитов СПЛ-1 и СПЛ-2 с крахмалом наблюдаются полосы поглощения ОН групп в свободном состоянии, а при 3550-3100 см⁻¹ полосы поглощения ОН групп, участвующих в меж- и внутримолекулярных водородных связях. При этом максимум интенсивности пропускания отличаются в тех случаях, когда ОН группы находятся в связанном состоянии. Для композитов СПЛ-1 и СПЛ-2 с крахмалом валентные колебания С-Н связей в метиленовых и метиновых группах проявляются в области 3000 – 2800 см⁻¹. Полосы 2954, 2916 и 2846 см⁻¹ характеризуют соответственно асимметричные и симметричные валентные колебания метильных и метиленовых групп. В области 1705 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения карбоксильной группы, а при 1654 см⁻¹ полоса поглощения молекул адсорбированной воды виде плеча. При увеличении содержания воды максимум несколько смещается в сторону больших волновых чисел.

Область 1500–900 см⁻¹ спектров композитов СПЛ-1 и СПЛ-2 с крахмалом характеризует различные колебания С–Н, СН₂, С–О и О–Н связей, колебания гликозидной

связи и глюкопиранозного кольца крахмала а также полосы, характеризующие маятниковые и деформационные колебания $-\text{CH}_2$ групп. Полосы 1450 см^{-1} отвечают за деформационные плоскостные колебания $-\text{OH}$ и $-\text{CH}_2-$ групп. Появление полосы при 1330 см^{-1} характеризует асимметричное валентное колебания $\text{C}-\text{O}$ связи сложноэфирной группы которое образуется за счет взаимодействия карбоксильной группы СПЛ-1 и СПЛ-2 с гидроксильной группой крахмала. Интенсивность этой полосы, по-видимому, зависит от содержание акриловой кислоты в сополимере. Для полосы поглощения при 1705 см^{-1} характерной для карбоксильных групп, при изменении соотношения компонентов композиции, появляется плечо интенсивность которого увеличивается с увеличением содержание крахмала. Также наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения при 999 см^{-1} характерное для $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ связей и полосы поглощения при 1078 см^{-1} характерной для валентного колебания $\text{C}-\text{O}$ связи которая увеличивается с ростом содержания крахмала в композиции [10].

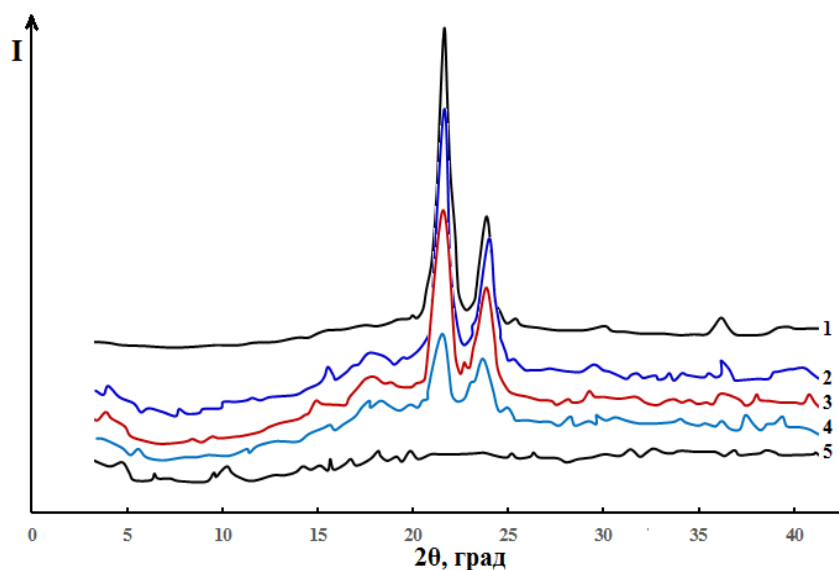


Рисунок 5. Рентгеновские дифракционные кривые исходного привитые сополимеры НМПЭ на АК 60-40 (1). Композиции с крахмалом: 2-обр. 60-40, 3-обр. 40:60, 4-обр. 20:80, 5-обр. крахмал

Проведены рентгеноструктурные исследования образцов композита СПЛ-1 и СПЛ-2 с крахмалом при различных соотношениях компонентов композиции [10]. (Рис. 5.)

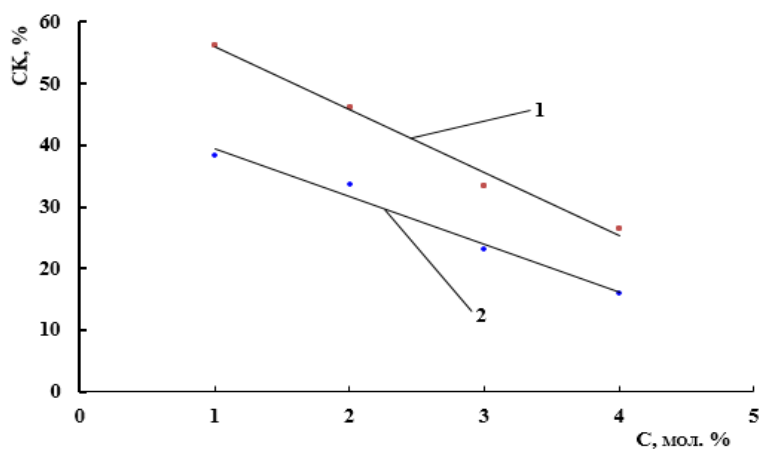
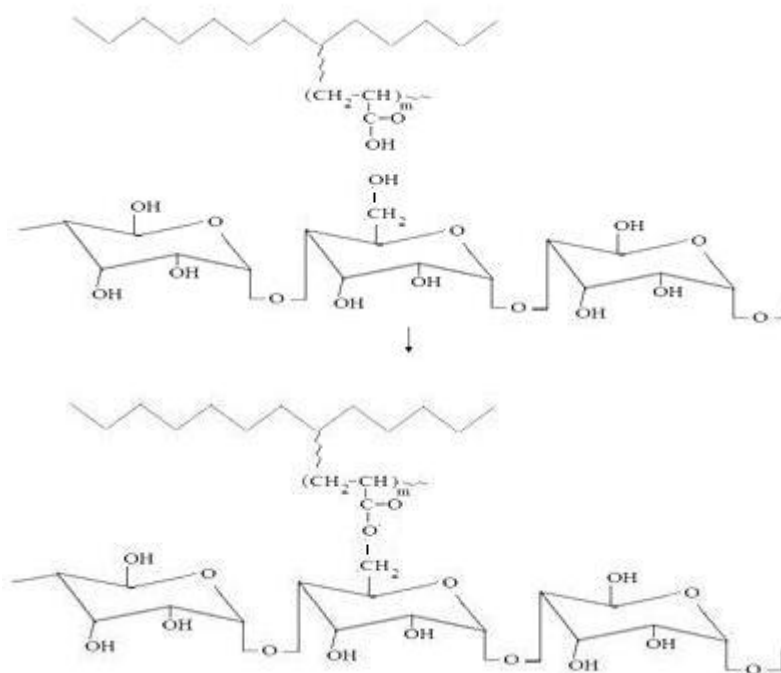


Рисунок 6. Зависимость степени кристалличности композитов от содержания крахмала: СПЛ-1 с крахмал (1), СПЛ-2 с крахмал (2).

Эксперименты показали, что увеличение содержания крахмала в композициях приводит к снижению степени кристалличности, причем у композита на основе СПЛ-1 с крахмалом степень кристалличности уменьшается быстрее чем композита СПЛ-2 с крахмалом (Рис. 6). При этом, размер кристаллита и межплоскостное расстояние существенно не изменяются.

Как видно из экспериментальных данных образование композита СПЛ-1 и СПЛ-2 с крахмалом легче чем образования композита на основе полиэтилена с крахмалом в отсутствие привитого сополимера. Это связано с наличием в сополимерах карбоксильных групп, которые взаимодействуют с крахмалом, образуя сложноэфирную связь между карбоксильной группой СПЛ-1 и СПЛ-2 с гидроксильной группой крахмала. Фактически, можно говорить о том, что в композиции происходит формирование тройного сополимера НМПЭ-АК-крахмал. Механизм образования такого сополимера приведен ниже:



Таким образом, методами ИК-Фурье спектроскопии и рентгеноструктурного анализа доказан факт взаимодействия привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты с крахмалом. В композиции формируется тройной сополимер за счет образования сложноэфирной связи при взаимодействии карбоксильных групп звеньев акриловой кислоты сополимера и гидроксильных групп крахмала [10].

Таким образом, доказан факт взаимодействия привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты с крахмалом. В смеси крахмала и привитого сополимера наблюдается образование сложноэфирной связи за счет взаимодействия карбоксильных групп звеньев акриловой кислоты сополимера и гидроксильных групп крахмала. Это открывает перспективу применения синтезированных привитых сополимеров в качестве компатибилизаторов в биоразлагаемых полимерных композициях на основе полиэтилена и крахмала.

Получение композиций полиэтилена и крахмала

Для приготовления композиций полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с крахмалом, последний предварительно пластифицировали водой и глицерином [10]. Композиции ПЭВД : крахмал : привитой сополимер изготавливали на смесителе Брабендера при частоте вращения роторов 150 об/мин, $t = 180^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Навеска 20 г.

Были изготовлены композиции ПЭВД, крахмала и привитых сополимеров (табл.2).

Таблица 2. Состав композиций полиэтилена и их физико-механические характеристики

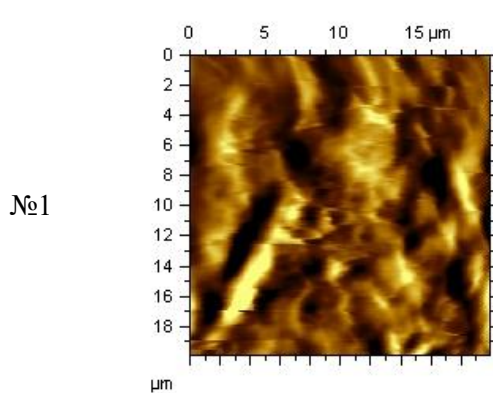
№	Содержание компонентов композиции, масс. %			Показатель текучести расплава, г10мин ⁻¹	Модуль упругости, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
	Полиэтилен	крахмал	Привитой сополимер				
1	80	20	-	0.24	140.7	12.0	33
2	75	20	5 (НМПЭ:АК 60:40)	0.12	157.4	11.7	42
3	70	20	10 (НМПЭ:АК 60:40)	0.27	189.5	14.3	44
4	75	20	5 (НМПЭ:АК 90:10)	0.90	161.3	11.5	35
5	70	20	10 (НМПЭ:АК 90:10)	1.86	192.3	12.3	38
6	100	-	-	0.87	98.5	16.3	54

В процессе определения ПТР для всех образцов наблюдалось потемнение, интенсивность которого зависело от времени нахождения композиции в рабочем цилиндре прибора. Потемнение связано с присутствием крахмала и протеканием окислительных процессов в течение времени эксперимента. При этом, композиции в составе которых присутствовал привитой сополимер визуально темнели несколько менее интенсивно, чем композиция полученная без сополимера. Добавка крахмала приводит к существенному снижению ПТР по сравнению с исходным ПЭВД. Присутствие привитого сополимера в композиции также влияет на его ПТР. Так, при добавке сополимера НМПЭ:АК 90:10, содержащего 7 мол.% звеньев АК, ПТР композиции увеличивается по сравнению с ПТР композиции ПЭВД : крахмал. В то же время, в присутствии сополимера НМПЭ:АК 60:40, содержащего 14 мол.% звеньев АК, добавка 5% сополимера приводит к снижению ПТР, а при 10% содержании сополимера ПТР незначительно превышает этот показатель для композиции ПЭВД : крахмал. Возможно, увеличение содержания звеньев АК в сополимере приводит к увеличению числа межмолекулярных связей с крахмалом и тем самым повышает вязкость расплава. По сравнению с исходным ПЭВД, после введения в композицию крахмала снижаются прочностные показатели и относительное удлинение при разрыве. При этом возрастает модуль упругости. Такие же результаты наблюдались в работе [5]. В присутствии привитого сополимера, по сравнению с композициями без сополимера (таблица) еще больше возрастает модуль упругости. Величины прочности при напряжении и при разрыве незначительно возрастают при применении композиций с 10% содержанием привитого сополимера. Также в присутствии привитого сополимера несколько увеличиваются значения относительного удлинения при разрыве. При сравнении влияния состава сополимеров на физико-механические характеристики, можно отметить, что в целом несколько более высокие значения модуля упругости наблюдаются для композиций сополимеров синтезированных при соотношениях 90:10, которые содержат 7% звеньев АК. При этом, 10% добавка привитых сополимеров в композицию более существенно улучшает физико-механические характеристики композиции, по сравнению с 5% добавкой.

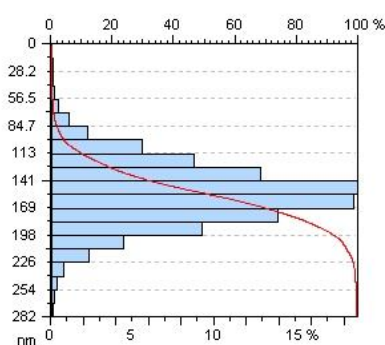
Методом АСМ проведен фазовый анализ и определены размеры и распределение дисперсных частиц для композиций полиэтилена, указанных в таблице (Рис.5).

Композиция ПЭВД : крахмал (образец №1) не содержащая привитого сополимера содержит в своем составе частицы различной формы - удлиненные длиной до 4 мкм и шириной 1.5 мкм, а также круглые - размером 1 мкм.

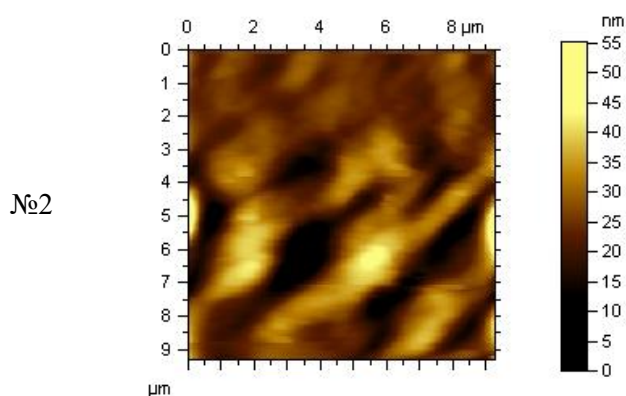
При содержании в композиции 5 масс.% привитого сополимера (НМПЭ:АК 60:40) (образец №2) наблюдаются удлиненные частицы с шириной от 900 нм и длиной до 5 микрона. При увеличении содержания сополимера (НМПЭ:АК 60:40) до 10 масс.% (образец №3) в композиции наблюдается формирование дисперсной фазы в нанометровом диапазоне. Ширина удлиненных частиц - 950 нм. При содержании в композиции 5 масс.% привитого сополимера (НМПЭ:АК 90:10) (образец №4) наблюдается формирование наночастиц дисперсной фазы сферической формы размером 550 нм. При увеличении содержания сополимера (НМПЭ:АК 90:10) до 10 масс.% (образец №5) размеры дисперсной фазы уменьшаются до 354 нм.



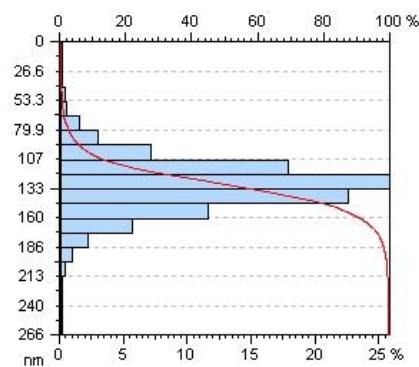
а



б



а



б

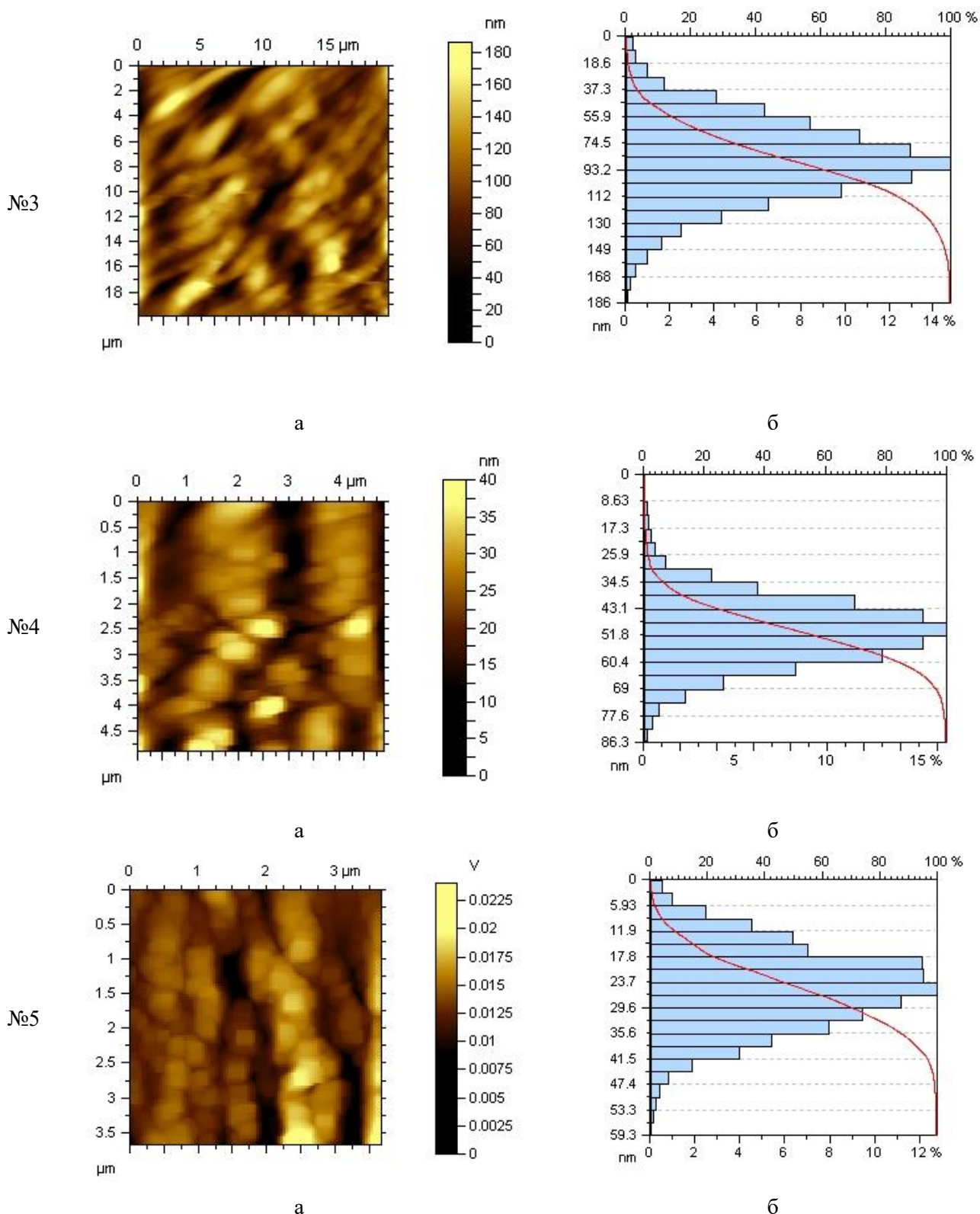


Рисунок 5. Атомная силовая микроскопия композиций полиэтилена с крахмалом (а) и гистограммы распределения частиц дисперсной фазы (б)

Таким образом, наличие в композиции привитого сополимера НМПЭ:АК в качестве компатибилизатора в количестве 5-10 масс.% способствует формированию частиц дисперсной фазы круглой формы в нанометровом диапазоне размеров от 300 нм до микрона. Также в присутствии привитых сополимеров наблюдается более узкое распределение частиц дисперсной фазы по сравнению с композицией, полученной в отсутствие привитого

сополимера. Привитые сополимеры НМПЭ и АК могут применяться в качестве компатибилизаторов в композициях полиэтилена и крахмала. В композициях имеет место химическое взаимодействие карбоксильных групп сополимера и гидроксильных групп крахмала. Добавка сополимера в композицию в количестве 5-10% способствует равномерному распределению частиц крахмала в полиэтилене, предотвращению коалесценции, что приводит к улучшению физико-механических свойств композиции [10].

Список использованной литературы

1. Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д., Алиева Л.И. Биоразлагаемые синтетические полимеры (обзор) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. Т. 20, № 4. С.385-393. [Azizov A. G., Ibragimova M.D., Alieva L. I. Biodegradable Synthetic Polymers // *Chemistry for Sustainable Development*. 2012. Vol. 20, № 4. P. 343-350].
2. Abioye A.A., Obuekwe C.C. Investigation of the biodegradation of low-density polyethylene-starch Bi-polymer blends // *Results in Engineering*. 2020. Vol. 5. March. P. 100090. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2019.100090>
3. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. Разработка технологии получения биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов // *Тонкие химические технологии*. 2020. Т.15, № 6. С.44-55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55> [Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Kolpakova V.V., Sardzhveladze A.S. Development of technology for producing biodegradable hybrid composites based on polyethylene, starch, and monoglycerides// *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020. Vol. 15. №6. P. 44-55 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>]
4. Abbott A. P. , Abolibda T. Z., Qu W., Wise W.R., Wright L. A. Thermoplastic starch-polyethylene blends homogenised using deep eutectic solvents // *RSC Advances*. 2017. Vol. 7, №12. P. 7268-7273. <https://doi.org/10.1039/C7RA00135E>
5. Beg M. D. H., Kormin S., Bijarimi M., Zaman H.U. Preparation and Characterization of Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Composites // *Adv. Polym. Tech.* 2016. Vol. 35, № 1. P.21521. <https://doi.org/10.1002/adv.21521>
6. Xianru He, Shirong Zheng, Guangsu Huang, Yaoqiang Rong. Solution Grafting of Maleic Anhydride on Low-Density Polyethylene: Effect on Crystallization Behavior // *J. Macromol. Sci., Phys.* 2013. Vol. 52. P. 1265–1282. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.764217>
7. Tahseen A.S. Reactive melt blending of low-density polyethylene with poly (acrylic acid)// *Arabian Journal of Chemistry*. 2015. V.8, №2. P. 191-199. <https://doi:10.1016/j.arabjc.2011.05.021>
8. Третинников О.Н., Пилипенко В.В., Приходченко Л.К. Иницированная бензофеноном прививочная фотополимеризация акриловой кислоты на поверхности полиэтилена из водного раствора мономера без его деаэрации // *Высокомолек. соедин. Б*. 2012. Т.54, №9. С. 1458-1465. [Tretinnikov O.N., Pilipenko V.V., Prikhodchenko L.K. Benzophenone Initiated Grafting Photopolymerization of Acrylic Acid on the Surface of Polyethylene from the Monomer Aqueous Solution without Its Deaeration // *Polymer Science, Series B*. 2012. V. 54, №9-10. P. 427-433. <https://doi.org/10.1134/S1560090412090060>].
9. Кудышкин В.О., Бозоров Н.И., Ашуров Н.Ш., Рашидова С.Ш. Синтез и структура привитых сополимеров акриловой кислоты и низкомолекулярного полиэтилена // *ЖПХ*. 2020. Т.93, Вып.10. С.1426-1431. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100035> [Kudyshkin V.O., Bozorov N.I., Ashurov N.Sh., Rashidova S.Sh. Synthesis and Structure of Grafted Copolymers of Acrylic Acid and Low Molecular Weight Polyethylene// *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. Vol.93. N10., P 1491-1496. <https://doi.org/10.1134/S1070427220100031>]
10. Кудышкин В. О., Бозоров Н. И., Ашуров Н. Ш., Ашуров Н.Р., Рашидова С. Ш. О применении модифицированного низкомолекулярного полиэтилена в композициях с крахмалом // *Журнал прикладной химии*. 2021. Т. 94, №7. С. 896-903. (Kudyshkin V.O., Bozorov N.I., Ashurov N.Sh., Ashurov N.R., Rashidova S.Sh. On the Application of Modified Low Molecular Weight Polyethylene in Compositions with Starch // *Russian Journal of applied chemistry*. 2021. V. 94, №7. P. 920–926. DOI: 10.1134/S1070427221070119.

ВЕРМИКУЛИТ–МАГНЕТИТ НАНОКОМПОЗИТИНІҢ АДСОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТИ

¹Құрманғажы Г., ¹Сыдықбаева С.А., ²Тәжібаева С.М.

¹І.Жансүгіров атындағы Жетісу университеті, Талдықорған, Қазақстан

²әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

e-mail: Gulnarkhank@gmail.com

Вермикулит негізінде синтезделген Fe_3O_4 темір оксидті магниттік қасиетке ие композитке жатады. Оларды медицинада дәрілік заттардың тасымалдағышы және өндіріс орындағы ағында суларды тазартуда сорбенттер ретінде қолдану экономикалық жағынан өте тиімді болып табылады.

Құлантау кен орны минералы вермикулитті қаңқа ретінде қолданып, магнетит нанобөлшектері енгізіліп магниттік қасиетке ие нанокөмбіозит синтезделіп алынды. Вермикулиттегі магнетиттің 40 % теориялық массалық үлесінде магниттік қасиетке ие нанокөмбіозит түзіледі. Көмбіозиттің түзілуі рентген флуоресценттік талдау әдісі бойынша көмбіозиттегі Fe-дің массалық үлесі 77,5 % құрауы, ИҚ-спектр зерттеулері бойынша Fe-O байланысын көрсететін 1404 см^{-1} спектрінің пайда болуы және рентген фазалық талдау әдістерінде магнетитке тән 2θ бұрышының мәндері $35,5$, $43,22^\circ$ көрсететін спектр жолақтарының пайда болуымен дәлелденді.

Вермикулиттің метилен көгін ($0,01\text{ моль/л}$) судан бөліп алу дәрежесі $90,9\%$ ($116,4\text{ мг/г}$), вермикулит–магнетит көмбіозитінде $89,9\%$ ($115,2\text{ мг/г}$) және вермикулит–магнетит–полиакрил қышқылы көмбіозитінде $97,1\%$ ($124,4\text{ мг/г}$) мәндерін көрсетеді. Осы алынған мәндер бойынша салыстырмалы стандартты ауытқуы $0,53\%$ -ды құрады. Магнетиттің саз құрылымына енуі адсорбцияға айтарлықтай әсер етпейді, бірақ полиакрил қышқылымен көмбіозитті тұрақтандыру метилен көгінің адсорбция мөлшерін айтарлықтай жоғарлатады. Бұл полиакрил қышқылымен өңдеу көмбіозиттің ζ - потенциалын $-1,5\text{ В}$ -тен $-5,7\text{ В}$ -қа дейін өзгертіп теріс мәнінің жоғарлауына алып келеді. Себебі ПАҚ-дағы COO^- функционал топтарының көмбіозит бетінде силикат топтарымен қатар шоғырлануы теріс зарядты топтардың санын арттырады. Яғни метилен көгімен байланысатын орталықтар санын артатынын көрсетеді.

Ленгмюр моделі бойынша анықталған максималды адсорбциялық сыйымдылық мәндері вермикулитте $126,6\text{ мг/г}$, вермикулит–магнетитте көмбіозитінде $116,61\text{ мг/г}$ және вермикулит–магнетитте-ПАҚ көмбіозитінде $132,61\text{ мг/г}$ -ке тең.

Метилен көгінің адсорбциясынан кейінгі түсірілген ИҚ-спектрі бойынша вермикулит–магнетит көмбіозитінің бетіндегі пайда болған 1441 см^{-1} және 1490 см^{-1} -дегі жұтылу жолағы сәйкесінше C-H және C=C (C=O) байланысты аромат сақинасын сипаттаса, ал 1357 см^{-1} және 887 см^{-1} -дегі тербеліс жолақтары амин топтарымен C-H байланыстарын көрсетеді. O-H-байланыстарына тән 3624 см^{-1} , 3408 см^{-1} -дегі жұтылу жолақтарының қарқындылығы төмендейді. Осы мәліметтер негізінде метилен көгінің көмбіозит бетіндегі адсорбциясы вермикулит-магнетит көмбіозиттеріндегі силикат иондары бойынша өтетін электрстатикалық тартылыс әсерінен және сутектік байланыс түзілуінен болуы мүмкін деп жорамалдауға болады.

Метилен көгінің вермикулит және вермикулит–магнетит көмбіозитіндегі сорбциясын толықтай зерттеулер арқылы оның адсорбциясы вермикулит негізінде алынған көмбіозитте өте жоғары деңгейде жүретіндігін көрсетеді.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ШЕЛКА

Милушева Р.Ю., Авазова О.Б., Бекчанов И.К., Рашидова С.Ш.

Узбекистан, Ташкент, Институт химии и физики полимеров АН РУз

В настоящее время повышенное внимание при разработке инновационных подходов развития химической науки привлечено к вопросам рационального использования природных ресурсов, с использованием природных полимеров, к которым относятся полисахариды и их производные, что открывает широкие возможности и перспективы их применения в различных областях народного хозяйства.

К числу неоспоримых достоинств относится также то, что их применение не вызывает загрязнения окружающей среды и не связано с использованием токсичных растворителей.

Хитозан считается перспективным полимером будущего, интерес к нему связан с уникальными физиологическими и экологическими свойствами, такими как биосовместимость, биодеструкция, физиологическая активность при отсутствии токсичности, доступность сырьевых источников, в том числе местных для его получения [1-3].

Строение хитозана, благодаря наличию аминогруппы у второго атома углерода пиранозного цикла обуславливает его комплексообразующие свойства по отношению к белкам. Поскольку хитозан обладает большой способностью к межмолекулярным взаимодействиям, то одним из наиболее эффективных способов улучшения его характеристик является образование полимолекулярных комплексов (ПМК) с другими биополимерами, такими как белки [4-5].

Использование местных видов сырья, которые являются отходами, ежегодно накапливаемыми в Республике Узбекистан в количестве 10-15 тыс.т при производстве шелка, позволит рационально использовать природные ресурсы и утилизировать отходы. Отходы - куколки тутового шелкопряда (КТШ) представляют природный композит из хитина, липидов и белка, содержание которых в куколках составляет 5-20 и 50 %, соответственно. Поэтому выделение из отходов таких ценных полимеров как хитин с дальнейшим его синтезом в хитозан и белка, позволит в дальнейшем получать на их основе полимолекулярные комплексы, которые могут использоваться в различных отраслях народного хозяйства в качестве флокулянтов и сорбентов: в молочном производстве, как корма в животноводстве и рыбоводстве.

Процесс выделения белков из куколок *Bombyx mori* заметно отличается от процедуры, используемой для отделения белка из других видов источников сырья. Используемый при этом щелочной раствор в определенной степени влияет на физическое состояние белков, что может сопровождаться изменением нативной структуры в зависимости от условий проведения опытов. В связи с этим особое внимание нами было уделено сохранению нативной структуры белков при выделении их из щелочных растворов.

Белок из КТШ выделяется в реакторе с регулируемой температурой и непрерывным перемешиванием от 50 до 300 об/мин. после процесса выделения хитина. Выделение белка осуществляется методом коагулирования из щелочной среды органическими кислотами при приближении рН к изоэлектрической точке [6]. Для эффективного осаждения куколичного белка из раствора очень важен выбор необходимого значения рН. Повышение кислотности среды - рН приводит к повышению степени осаждения белка, которая при приближении рН к изоэлектрической точке достигает максимума, содержание азота при этом увеличивается, содержание зольности уменьшается. На ИК-спектре белка проявляются несколько относительно сильных полос поглощения, которые как правило относятся к колебаниям пептидной группы $-CO-NH-$, как общему структурному компоненту белковых молекул. Наблюдается пик при 3300 см^{-1} , который соответствует основному колебанию $-NH$ группы

в структуре белков. Для ИК спектров белков и продуктов их распада - пептидов характерно наличие двух основных полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями С=О связи (амид I), т.е. пик при 1630 см^{-1} и плоскостных деформационных колебаний NH- связи (амид II)-пик 1530 см^{-1} (рис. а).

При комплексной обработке куколок тутового шелкопряда обязательными стадиями являются: механическая очистка КТШ, удаление липидов экстракцией или кипячение в воде, депротеинирование, коагуляция белка кислотами или солями, очистка белка промывкой в проточной воде. Технология обработки сырья определяет последовательность этих стадий и условия, при которых достигается полнота выделения всех составляющих. Химический состав сырья и конечных продуктов изучали последовательным высушиванием, выделением жиров, белков с последующим сжиганием остатка. Полноту извлечения жиров и белков контролировали, определяя остаточное количество этих компонентов в деминерализованном хитине.

Хитин и хитозан выделяли из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*, включая этапы очистки и переработки исходного сырья [7]. Полученные экспериментальные результаты позволяют выделить наиболее общие и важные параметры при получении хитина из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori*. Для избежания денатурации белка хитин выделяли из куколок тутового шелкопряда обработкой 5 % щелочью при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Элементарное звено хитозана $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}(\text{NH}_2))_n]$ характеризуется наличием аминогруппы (NH_2^+), алифатической метиленовой (CH) группы и гидроксильных (OH) групп при С-3 и С-6. Для получения хитозана использовалось гетерогенное деацетилирование концентрированной 30-50 % щелочью (NaOH или KOH). Соотношение твердой фазы к раствору 1:10, процесс осуществляется при температуре $120\text{-}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 180 мин. По истечении указанного времени реакционную смесь сливают из реактора в центрифугу, где осуществляется промывка до нейтральной среды. Далее полученный продукт после центрифугирования выгружают и переносят в сушильную камеру, где сушат при температуре $40\text{-}50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Факт образования хитозана из полученного хитина доказан на основе ИК-спектроскопии, элементного анализа. На ИК-спектре хитозана имеются характерные полосы поглощения при волновых числах 3450 см^{-1} , 3290 см^{-1} и 2890 см^{-1} соответствующие валентным колебаниям OH-, NH- и CH-, CH_2 -групп, соответственно. Выраженные полосы поглощения при 1560 см^{-1} и 1410 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям NH-, CN-, CO- и CH-, CH_2 -групп. Полосы поглощения, характеризующие CO-, СОС- эфирные связи, наблюдаются при 1140 см^{-1} и 1050 см^{-1} , также имеются полосы поглощения маятникового колебания CH_2 -групп при 660 см^{-1} (рис.б).

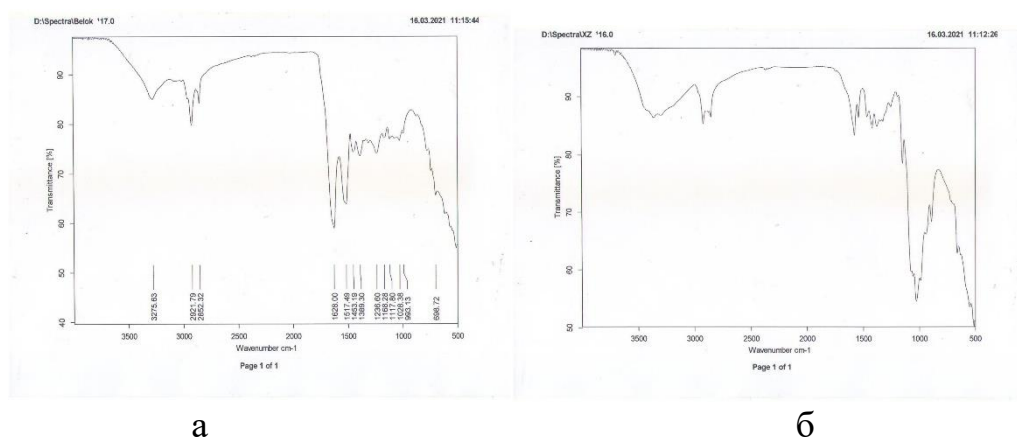


Рисунок. ИК-спектр белка(а) и хитозана (б) *Bombyx mori*

Изучено влияние температуры и времени реакции, а также концентрации щелочи на молекулярные характеристики хитозана. Увеличение концентрации щелочи в диапазоне 30–50% обуславливает увеличение степени деацетилирования хитозана от 55% до 95%. Подтверждено, что увеличение интервала времени реакции с 60 до 180 мин. приводит к снижению молекулярной массы со 140 кДа до 95 кДа. Полученные результаты подтверждают, что получение хитозана с высокой степенью деацетилирования в присутствии 50% NaOH, продолжительностью 3-ч. при температуре $t=120^{\circ}\text{C}$ являются оптимальными условиями для проведения реакции деацетилирования хитина. Степень деацетилирования и молекулярная масса полученного образца хитозана составляют 95% и 100 кДа, соответственно.

На основе выделенных хитозана и белка из отходов производства шелка могут быть получены полимолекулярные комплексы хитозана и белка *Bombyx mori*, используя хитозан различной молекулярной массы и концентрации, а также регулируя pH, температуру и другие факторы с разработкой технологии их производства.

Список использованной литературы

1. Rinaudo M., Milas M., Le Dung P. Characterization of chitosan // Int. J. Biol. Macromol. 2001. V.15, №5. P.281-285.
2. Варламов В.П., Немцев С.В., Тихонов В.Е. Хитин и хитозан: природа, получение и применение. Щелково: Изд-во Российского Хитинового Общества, 2010. 292 с.
3. Chen Y., Liu L. Modern methods for delivery of drugs across the blood-brain barrier // Adv Drug Deliv Rev.: 2012. V.64(7). P. 640-665
4. Иощенко Ю.П. Получение и исследование полимолекулярных комплексов хитозана с белками и гидроксилсодержащими полимерами. 2006. Дисс. к.т.н., Волгоград, ВГТУ. 119 с.
5. Алиева Л.Р., Буткевич Т.В., Головач Т.Н., Евдокимов И.А., Курченко В.П. Механизм взаимодействия хитозана с белками // ж-л: Современная наука и инновация, №: 3 (19). 2017. С. 100-108.
6. Милушева Р.Ю., Авазова О.Б., Рашидова С.Ш. Белок из куколок тутового шелкопряда *Bombyx mori* L. Выделение, свойства, применение // изд-во ФАН, Ташкент, 2020. 216 с.
7. Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю. Хитин и хитозан *Bombyx mori*. Синтез, свойства и применение // из-во ФАН, Ташкент, 2009. С.246.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ В СИНТЕЗЕ РЕДОКСИОНИТОВ

Михайловская Т.П., Курмакызы Р., Югай О.К., Серебрянская А.П., Воробьев П.Б.

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

Моно- и дицианпроизводные бензола и пиридина представляют интерес для ионообменных смол. Полимеризация нитрилов - перспективный маршрут синтеза полимерных материалов, содержащих функциональные группы, способные к ионному обмену, комплексообразованию, обратимым окислительно-восстановительным процессам, что позволяет использовать их в качестве редокс-ионитов. Так, например, на основе нитрилов и других производных пиридинкарбоновых кислот в лаборатории синтеза ионообменных смол и мембран АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» под руководством академика НАН РК Ергожина Е.Е. синтезированы иониты [1-3], которые могут найти применение в очистке промышленных сточных вод, в гидрометаллургии для сорбции и разделения ионов металлов. Наличие в структуре ароматических и гетероциклических пиридиновых ядер обуславливает их высокую стойкость (химическую, термическую и радиационную), что обеспечивает возможность эффективного использования их в агрессивных средах.

Наиболее эффективным методом получения цианпроизводных бензола и пиридина является реакция окислительного аммонолиза органических соединений. Эффективность этого процесса и выход целевых продуктов определяет катализатор. В соответствии с этим в лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза была изучена каталитическая активность ряда многокомпонентных оксидованадиевых катализаторов, модифицированных оксидами металлов IV и VI групп Периодической системы. Экспериментальные данные по влиянию оксидов промоторов на активность и селективность модифицированных ванадийоксидных катализаторов свидетельствуют о наличии синергизма в промотирующем действии одновременно добавляемой к пентоксиду ванадия пары оксидов промоторов (титана и олова, титана и циркония). В результате проведенных исследований созданы катализаторы нового поколения, позволяющие вести процесс при более низкой температуре (260-270 °С) с выходом 90-95 % при полной конверсии исходного вещества. Важным преимуществом разработанного катализатора является его способность проявлять высокую избирательность превращения аммиака в нитрильную группу, что делает процесс окислительного аммонолиза более совершенным за счет полноты использования пиколинов и аммиака. Рассмотрена перспективность использования нанокристаллических оксидов титана, олова, циркония в качестве промоторов для повышения реакционной способности V₂O₅, определяющего каталитическое действие модифицированных оксидованадиевых катализаторов. Найдены оптимальные условия синтеза нитрилов пиридинкарбоновых кислот.

Получение цианпроизводных бензола и пиридина окислительным аммонолизом соответствующих исходных веществ с высоким выходом делает доступными эти соединения для синтеза на их основе хемо-, термо- и радиационностойких редоксионитов пиридинового типа.

Список использованной литературы

1. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А. Окислительно-восстановительные ионообменники. РИО ВАК РК. Алматы. 2000. 202 с.
2. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шекеева Б.Ж., Сартбаева К.М. Окислительно-восстановительные полимеры на основе п-оксибензонитрила // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т.47. Вып.7. С.79-84.
3. Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шалыгина В.В., Шекеева Б.Ж., Сартбаева К.М. Редокс-иониты на основе нитрилов пиридинкарбоновых кислот // ЖПХ, 2004. Т. 77. № 6. С. 1001-1006.

АЦИЛИРОВАНИЕ

2,4-ДИОКСОПИРИМИДИН-1,3-(2*H*,4*H*)-БИС(КАРБОДИТИОАТА)НАТРИЯ

^{1,2}Муканова М.С., ¹Сычева Е.С., ²Ящук К.В., ³Сейлханов Т.М.

¹Алматы, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, e-mail: chem_mukan@mail.ru

²Алматы, Казахский национальный университет имени аль-Фараби,

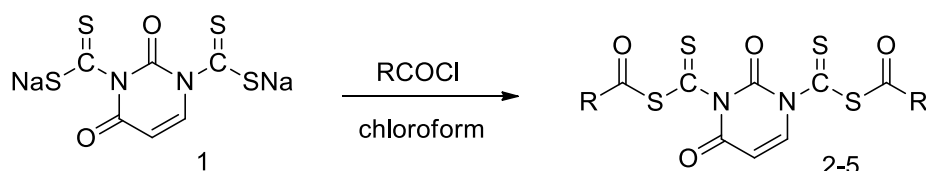
³Кокшетау, Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова

Интерес к соединениям, содержащим фармакофорную молекулу 2,4-дигидроксипиримидина обусловлен его реакционной способностью и широким спектром биологической активности. Известно, что диоксопиримидиновый цикл присутствует в молекулах природных и синтетических биологически активных соединений, в частности, в витаминах, нуклеотидных коферментах, алкалоидах и нуклеозидах, на их основе синтезированы противоопухолевые, противовирусные, антимикробные, противогрибковые, антиоксидантные лекарственные вещества. В настоящее время в медицине применяют такие препараты, как урапидил, фторурацил, тегафур, оротат калия, азидотимидин и др.

В настоящее время в лаборатории химии физиологически активных соединений продолжаются исследования в области синтеза различных производных гетероциклических, ациклических и ароматических дитиокарбаматов и их производных с целью создания новых высокоэффективных средств защиты растений для повышения урожайности, приживаемости и стрессоустойчивости декоративных и сельскохозяйственных культур.

Продолжая научно-исследовательскую работу разработаны условия ацилирования 2,4-диоксопиримидин-1,3-(2*H*,4*H*)-бис(карбодитиоата)натрия.

Реакцию ацилирования проводили взаимодействием 2,4-диоксопиримидин-1,3-(2*H*,4*H*)-бис(карбодитиоата)натрия с хлорангидридами (бензойный, 4-метоксибензойный, 4-фторбензойный, 4-хлорбензойный) в среде хлороформа при комнатной температуре (рис.1).



R = C₆H₅ (2), 4-C₆H₄OCH₃ (3), 4-C₆H₄F (4), 4-C₆H₄Cl (5).

Рисунок 1. Схема синтеза тиоангидридов дитиокарбаминовой кислоты

В результате синтезированы с соответствующими выходами 2,4-диоксопиримидин-1,3-(2*H*,4*H*)-бис-(карботиобензоилтиоангидрид) 2 (69%), 2,4-диоксопиримидин-1,3-(2*H*,4*H*)-бис-(карботио-4-метоксибензоилтиоангидрид) 3 (85%), 2,4-диоксопиримидин-1,3-(2*H*,4*H*)-бис-(карботио-4-фторбензоилтиоангидрид) 4 (96%), 2,4-диоксопиримидин-1,3-(2*H*,4*H*)-бис-(карботио-4-хлорбензоилтиоангидрид) 5 (67%), соответственно.

Строение синтезированных соединений установлено на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Среди синтезированных соединений выявлены вещества, обладающие высокой ростстимулирующей активностью.

Работа выполнена в рамках программы целевого финансирования КН МОН РК № BR10965255 «Инновационные материалы полифункционального назначения на основе природного сырья и техногенных отходов».

Н-ПРОИЗВОДНЫЕ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Мулдахметов З.М., Жакина А.Х., Арнт О.В., Василец Е.П., Кудрявцева Е.В.

ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной РК»,
Казахстан, г. Караганда, e-mail: alzhakina@mail.ru

Вопросы рационального использования низкоэнергетических и природноокисленных углей Казахстана, создание производства химической продукции на их основе представляет для Республики актуальную проблему. Среди перспективных направлений переработки этих углей важное место занимает получение гуминовых кислот (ГК) и их производных.

Согласно современным представлениям, гуминовые кислоты относятся к высокомолекулярным многофункциональным соединениям, содержащие в своем составе различные функциональные группы: карбоксильные, фенольные, хиноидные, кетонные, альдегидные и другие, вследствие чего обладают весьма разнообразными химическими свойствами.

В связи с многофункциональностью гуминовых кислот представлялось интересным изучить реакции их взаимодействия с азотсодержащими соединениями. Исследования в этом направлении открывают пути синтеза новых N-производных гуминовых кислот и расширяют границы познания о их химических свойствах и дальнейших применениях [1-3].

Для получения гуминовых кислот использованы окисленные угли Шубаркольского месторождения, запасы которых в регионе значительны. На их основе получены гуминовые кислоты. Из азотсодержащих соединений для исследования взяты – диметиламин и п-фенилендиамин.

Проведенные исследования по изучению реакции взаимодействия гуминовой кислоты с азотсодержащими основаниями показывают, что в основном реакция гуминовой кислоты протекает по оксогруппам, с образованием Шиффовых оснований.

Полученные аминопроизводные гуминовой кислоты изучены методами ИК-спектроскопии. Спектр исходной гуминовой кислоты характеризуется наличием ряда полос поглощения, отвечающих определенным атомным группировкам. Конденсированные ароматические системы характеризуются в спектрах наличием полосы поглощения при 1600 см^{-1} (плоскостные колебания скелета $\text{C}=\text{C}$), а также полос поглощения в области $750\text{-}900\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания OH ароматических групп). В спектрах наблюдаются полосы поглощения углеводородных группировок. Так, полосы поглощения при $2960, 2910, 2830\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C-H) и при $1380\text{-}1470\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания) свидетельствуют о содержании алифатических и алициклических CH_2 и CH_3 групп в составе макромолекул гуминовой кислоты. Полосы поглощения при 1700 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в карбонильных, карбоксильных и других группах. Сравнительно широкая полоса с максимумом при 1200 см^{-1} включает в себя поглощение C-O валентных и OH деформационных колебаний в карбоксильных группах и фенольных гидроксилах. Полосы поглощения в областях $1020, 1081, 1160\text{ см}^{-1}$ и $1200\text{ - }1300\text{ см}^{-1}$ может быть вызвано C-O валентными и OH деформационными колебаниями в спиртовых группировках. Широкая полоса поглощения с максимумом при 3400 см^{-1} обусловлена наличием гидроксильных групп, связанных водородными связями.

В спектрах продуктов взаимодействия гуминовой кислоты с диметиламином и п-фенилендиамином наиболее значительные изменения наблюдаются в области 1700 см^{-1} . Уменьшение полосы поглощения в области 1700 см^{-1} свидетельствует о протекании реакции за счет поглощения карбонильных групп гуминовой кислоты. Спектральные исследования продуктов взаимодействия гуминовой кислоты с диметиламином и п-фенилендиамином позволяет констатировать, что на максимуме поглощения $\text{C}=\text{C}$ скелетных колебаний (при $1600\text{-}1640\text{ см}^{-1}$) появляется плечо, которое может свидетельствовать о включении в структуру молекул продуктов реакции группы $-\text{C}=\text{N}$. Увеличивается интенсивность полосы

поглощения при 1470 см^{-1} , что указывает на увеличение алифатических CH_3 групп по сравнению с исходной гуминовой кислотой.

Таким образом, в результате исследования реакции взаимодействия гуминовой кислоты с диметиламином и п-фенилендиамином методом ИК-спектроскопии показано, что реакция гуминовой кислоты с азотсодержащими аминами протекает по карбонильной группе.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы № BR10965230 МОН РК.

Список использованной литературы

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2004. 248 с.
2. Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ // Соросовский образовательный журнал. 1996. №4. С.52-593.
3. Хилько С.Л., Рогатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Невечеря О.И., Хилько А.С. Механохимический синтез аминокпроизводных гуминовых кислот и реологические характеристики их адсорбционных слоев на границе раздела жидкость-газ // Вестник Новгородского государственного университета. 2020. №5 (121). С.113-116.

ELECTROCATALYTIC REDUCTION OF O-NITROPHENOL ON NICKEL-OXIDE AND PALLADIUM-MODIFIED COMPOSITE ELECTRODES

Sagimbayeva A.E., Nurakhmetova A.P., Orazbaeva M.A., Zhaksibayeva Zh.M.

Abai University, Natural Geographical Institute, Almaty, Kazakhstan

e-mail: sagimbaeva70@mail.ru

Introduction

Aromatic amines are widely used in various sectors of the national economy: in the production of vanillin, fragrant substances, in the synthesis of dyes, vitamins, medicines, in perfumery, etc. [1; 424]. Technologically, amines are obtained by reduction of nitro-compounds, which can be chemical reduction, catalytic hydrogenation, and electroreduction. Electrocatalytic methods for the reduction of nitro compounds are promising [2]. One of these methods is the use of electrodes with electrocatalytic [3] properties, so-called composite electrodes. The composite coating can be obtained by means of electrochemical baths in which metal ions are combined with dispersed particles. Depending on the electrochemical synthesis, the combination of metal ion-dispersed particle can be different [3].

The purpose of this work is to prepare composite electrodes, $Ni + Al_2O_3$, $Ni + ZrO_2$ modify with palladium, $(Ni + Al_2O_3)Pd$, $(Ni + ZrO_2)Pd$ and investigate their electrocatalytic activity in the reduction of o-nitrophenol.

Experimental

Composite electrodes were prepared by electrochemical deposition of nickel ions with a dispersed suspension Al_2O_3 and ZrO_2 as described in [4]. The prepared electrodes were thoroughly washed with water and stored in ethanol. Modified Pd composite electrodes $Ni + Al_2O_3$, $Ni + ZrO_2$ were prepared by short-term immersion of the electrodes in a 1% solution $PdCl_2$. For electrochemical studies, a «P-5848» potentiostat and a three-section cell with an anode and cathode space separated from them were used. The reference electrode was a mercury oxide electrode. The measurement of the nickel surface was carried out according to the method [3,4] in 1 N solution KOH . Stationary currents of the electroreduction of o-nitrophenol were recorded in a 0.13 N KOH and 0.14 N solution KOH in an ethanol-water mixture (93: 7). The potentials are given relative to the potential of the reversible hydrogen electrode. The true nickel surface of the composite electrodes was determined by the method described in [5, 6].

Results and Discussion

Table 1 illustrates the results of determining the value of the nickel surface of freshly prepared composite electrodes and its change in the course of successive reduction of an increasing weighed portion of o-nitrophenol.

According to the data of Table 1, the highest value of the nickel surface is observed at $Ni + Al_2O_3$, $(Ni + Al_2O_3)Pd$ and the lowest is at $Ni + ZrO_2$, and the nature of the electrolyte does not affect the value of the true nickel surface. The successive reduction of a portion of o-nitrophenol on the same composite electrode in all cases leads to a decrease in the size of the nickel surface after the first sample and its stabilization in subsequent reduction cycles, i.e. significant poisoning of the surface with o-nitrophenol and its reduction products does not occur.

Table 1. Change in the true nickel surface of freshly prepared nickel composite electrodes during the electroreduction of o-nitrophenol

Electrode	Electrolyte	$S_{true\ surf.}, m^2$						
		Concentration of o-nitrophenol, $C \cdot 10^{-2} mol/l$						
		0	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0	10
$Ni + Al_2O_3$	0,13 N KOH	0,31	0,11	0,10	0,06	0,05	0,05	
	0,14 N KOH in 93% ethanol	0,20	0,12	0,07	0,07	0,06	0,06	
$(Ni + Al_2O_3)Pd$	0,13 N KOH	0,34	0,21	0,12	0,09	0,07	0,07	
	0,14 N KOH in 93% ethanol	0,32	0,20	0,10	0,08	0,06	0,05	
$Ni + ZrO_2$	0,13 N KOH	0,08	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	
	0,14 N KOH in 93% ethanol	0,13	0,08	0,07	0,07	0,06	0,05	
$(Ni + ZrO_2)Pd$	0,13 N KOH	0,18	0,21	0,10	0,09	0,08	0,07	
	0,14 N KOH in 93% ethanol	0,17	0,08	0,07	0,06	0,07	0,07	

The composition and structure of the surface were investigated by the method of X-ray spectral microanalysis (EDXMA) using an electron probe microanalyzer from JEOL (Japan) at the Laboratory of Electron-Optical Research Methods at the K.Satpayev Institute of Geological Sciences. In all cases, an even, galvanic finely porous nickel coating is observed with particles of the dispersed phase of the corresponding oxide embedded in it. The analysis of individual surface areacomposition by EDXMA method is presented in Table 2.

The data in Table 2 show that surface modification of the nickel oxide composite with palladium leads to the appearance of palladium centers with different contents from 7.7% to 23.4%. The size of the surface agglomerates of nickel oxide electrodes increases when it is promoted with palladium. Modification of the surface of nickel oxide electrodes with palladium causes a decrease in the nickel content.

Table 2. Surface composition and size of surface agglomerates of composite electrodes by the EDXMA method

Compositedelectrodes	Elements, %				Surfaceagglomeratessize, microns
	<i>Ni</i>	<i>Al</i>	<i>Zr</i>	<i>Pd</i>	
$Ni + Al_2O_3$	97,3	0,77			0,41 – 1,00
	96,0	0,44			
	92,2	4,07			
$(Ni + Al_2O_3)Pd$	69,7	0,73		17,1	0,72 – 1,30
	56,7	0,28		23,4	
	71,6	0,62		15,8	
$Ni + ZrO_2$	85,0		0,03		0,15 – 0,28
	86,1		9,6		
$(Ni + ZrO_2)Pd$	46,8		6,8	21,6	0,21 – 0,54
	69,6		2,9	7,7	

Thus, it has been established that composite nickel oxide electrodes consist of a nickel matrix with interspersed areas of dispersed oxide phases [7].

After determining the true nickel surface, an equal potential was imposed on the composite electrode, the circuit was opened, and the corresponding weighed portion of o-nitrophenol was introduced, and the change in the potential over time was recorded until a stationary value was established. The magnitude of the potential shift was used to evaluate the adsorption capacity of o-nitrophenol on the composite electrode [8].

Table 3. Stationary potential of composite electrodes when adding a sample of o-nitrophenol to the solution

Electrode	Electrolyte	$E_{stat.}$				
		Concentration of o-nitrophenol, $C \cdot 10^{-2} mol/l$				
		1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
$Ni + Al_2O_3$	0,13 N KOH	0,72	0,80	0,78	0,74	0,81
	0,14 N KOH in 93% ethanol	0,23	0,30	0,34	0,46	0,50
$(Ni + Al_2O_3)Pd$	0,13 N KOH	0,84	0,86	0,85	0,83	0,85
	0,14 N KOH in 93% ethanol	0,65	0,69	0,71	0,70	0,72
$Ni + ZrO_2$	0,13 N KOH	0,64	0,73	0,74	0,76	0,78
	0,14 N KOH in 93% ethanol	0,20	0,27	0,31	0,37	0,38
$(Ni + ZrO_2)Pd$	0,13 N KOH	0,54	0,58	0,60	0,63	0,65
	0,14 N KOH in 93% ethanol	0,51	0,53	0,55	0,60	0,62

Table 3 illustrates the stationary values of the displacement of the potentials of the nickel composite electrode, as well as the electrode modified with palladium due to the adsorption of o-nitrophenol. As can be seen from the table, on all electrodes with an increase in the concentration of o-nitrophenol, the values of stationary potentials increase, and depends on the nature of the electrode. At the composite electrode $Ni + Al_2O_3$, the largest value of the potential shift is observed after the first portion of o-nitrophenol in an alkaline solution (0.72 V). And also the nature of the electrolyte significantly affects the rate of the potential shift, as well as its stationary value. In alkaline-ethanol solutions, E_{stat} the value is lower than in alkaline solutions for all systems of electrodes. The E_{stat} electrodes modified with palladium possess by higher value than unmodified ones, which indicates a higher adsorption capacity of palladium-based systems.

After establishing a stationary adsorption potential upon introduction of o-nitrophenol into the solution, the currents of electroreduction of o-nitrophenol were measured, gradually shifting the electrode potential by 0.05 V to the negative region up to -0.2 V.

The value of the specific steady-state current of electroreduction of o-nitrophenol at a potential of -0.2 V was taken as a measure of the electrocatalytic activity of the studied electrodes.

Table 4. Specific steady-state currents of *o*-nitrophenolelectroreduction at different concentrations on composite electrodes, in solutions of 0,13 N KOH and 0,14 N KOH in 93% ethanol at $E = -0,2 V$

Electrode	Electrolyte	$J, mA/m^2$				
		Concentration of <i>o</i> -nitrophenol, $C \cdot 10^{-2} mol/l$				
		1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
$Ni + Al_2O_3$	0,13 N KOH	29,2	40,1	43,3	50,1	58,3
	0,14 N KOH in 93% ethanol	24,0	35,1	38,0	44,4	52,5
$(Ni + Al_2O_3)Pd$	0,13 N KOH	34,0	41,8	50,7	57,3	67,4
	0,14 N KOH in 93% ethanol	31,0	38,2	45,0	51,2	56,0
$Ni + ZrO_2$	0,13 N KOH	13,6	27,3	33,2	37,3	42,1
	0,14 N KOH in 93% ethanol	14,2	25,6	31,0	35,0	41,2
$(Ni + ZrO_2)Pd$	0,13 N KOH	26,1	31,0	36,0	40,2	51,0
	0,14 N KOH in 93% ethanol	21,2	26,3	33,0	37,5	46,0

As can be seen from Table 4, the replacement of the water-ethanol solution with the ethanol-alkaline solution did not have a noticeable effect on the activity of the composite $Ni + ZrO_2$. The maximum electrocatalytic activity in the electroreduction of *o*-nitrophenol was observed in an alkaline solution on a composite $(Ni + Al_2O_3)Pd$ ($67,4 mA/m^2$).

Preparative electrolysis of *o*-nitrophenol was carried out on freshly prepared and palladium-modified electrodes in a galvanostatic mode in a stationary cell [9]. 0,5N KOH was used as an electrolyte in a solution of ethanol and water (85:15) previously pre-purged with argon, electrosynthesis was carried out at room temperature and amperage equal to 200 mA, $t = 4$ hours.

The electrochemical reduction of *o*-nitrophenol on the studied composite electrodes proceeds until the formation of the corresponding amines; however, the activity and selectivity of the catalysts are not equivalent. The obtained data is presented in Table 5.

Table 5. Electrosynthesis of amines on nickel composite electrodes

Electrodes	Substances	The yield of amine, %	
		By substance	By current
$Ni + Al_2O_3$	<i>o</i> - nitrophenol	87,3	85,1
$(Ni + Al_2O_3)Pd$	<i>o</i> - nitrophenol	90,1	88,7
$Ni + ZrO_2$	<i>o</i> - nitrophenol	70,6	68,3
$(Ni + ZrO_2)Pd$	<i>o</i> - nitrophenol	78,5	75,3

As can be seen from the data in Table 5, the highest yield of *o*-aminophenol was observed on the composite electrode $(Ni + Al_2O_3)Pd$ (BB 90.1%).

Conclusion

New nickel oxide composite electrodes $Ni + Al_2O_3$, $Ni + ZrO_2$ have been developed and synthesized. The high structural stability of the metal matrixes of the composites was established under the conditions of the electrochemical process. The values of adsorption and by increasing its concentration and reach a maximum value at 0.1 mol/l. Modification of the surface of composite

electrodes with palladium leads to a sharp increase in the adsorption capacity and electrocatalytic activity of the composite. The composite electrode exhibits high electrocatalytic activity in the reduction of o-nitrophenol and can be recommended for the processes of amine electrosynthesis.

Bibliography

1. Tomilov A.P., Fioshin M.Ya., Smirnov V.A. Electrochemical synthesis of organic substances: textbook // Leningrad: Chemistry, 1976. 424 p.
2. Shmonina V.P. The mechanism of catalytic reduction of nitrobenzene on nickel, platinum and palladium chernyakh // Catalytic hydrogenation and oxidation. 1971. P.38-48.
3. Zhubanov K.A., Sagimbaeva A.E., Baisheva R.G., Gebel Z.N., Shin A.E. Composite electrodes-catalysts in the reaction of nitrobenzene reduction // Bulletin of KazSU, Chemical series. 1997. №5-6. P.228-230.
4. Cyr A., Huot P., Beiot J., Lessard Z. The effecient electrochemical n of nitrobenzene and azoxybenzene to aniline in neutral and basic metanoiiic solutions at Devarda copper and Raney Nikel electrodes // Electrochim Acta. 1990. V. 35. №1. P. 147-152.
5. Abramzon O.C., Chernyshev S.D., Pshenichnikov A.G. Specific surface area exchange currents of the ionization reaction-hydrogen evolution for various nickel catalysts // Electrochemistry. 1976. T.12. Rel. 11. P. 1667-1670.
6. Pshenichnikov A.G., Kudryavtsev Z.I., Burkaltseva L.A., Zhuchkova N.A., Shumilova N.A. Investigation of the state of the surface of a nickel electrode by ellipsometric and potentiodynamic methods // Electrochemistry. 1980. T.16. Rel. 2. P.161-165.
7. Sagimbaeva A.E., Baisheva R.G., Kairbekov J.K., Zhubanov K.A. Study of electrocatalytic properties of composite nickel electrodes // Bulletin of KazSU. Chemical series. 1999. № 3. P.146-149.
8. Sagimbaeva A.E., Zhaksibaeva Zh.M., Kamieva G.S., Zhumagaliev J.J. The choice of optimal methods for preparing composite electrodes and the study of their physical and chemical properties // Bulletin of the KSU named after E.A. Buketova chemical series. 2016. №4. P.104-109.
9. Sagimbaeva A.E. Electrocatalytic synthesis of aromatic amines on nickel composite electrodes / materials of the 1st International Russian-Kazakhstan conference on chemistry and chemical technology (April 26-29, 2011). Tomsk: TPU, 2011. P.361-364.

НОВЫЙ ПОДХОД К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Самойлов Н.А.

Россия, г. Уфа, Уфимский государственный нефтяной технический университет

В нефтепереработке имеется ряд технологических процессов, когда в реакторе протекает одновременно большое число химических реакций с обширным набором различных исходных компонентов. К таким мультикомпонентным химическим процессам можно, в частности, отнести термический и каталитический крекинг нефтяных остатков, гидроочистку бензинов и дизельных топлив, окисление битумов. Например, при гидроочистке дизельных топлив от примесей, содержащих серу и азот, число различных гидрируемых компонентов достигает нескольких сотен. Естественно, детальное покомпонентное математическое моделирование подобных систем практически невозможно. Описание кинетики процесса моделью, рассматривающей химическое превращение совокупности всех примесей как одного обобщенного компонента по аналогии с единичной реакцией в классической форме

$$\frac{dC}{d\tau} = -kC,$$

где C – концентрация совокупности реагирующих примесей, τ – время, k – константа скорости реакции, приводит к большим погрешностям при выполнении расчетов по следующим причинам:

- экспериментально определяемая константа скорости реакции имеет эффективный характер, поскольку учитывает специфические особенности моделируемой системы, например, при экспериментальном исследовании процесса гидроочистки в системе катализатор- жидкое сырье-водород рассматривается условное время процесса τ , определяемое как отношение объема катализатора (мл) в реакторе к объемному расходу сырья (мл/ч),

- расчетное значение константы скорости реакции k зависит от фактического времени фиксирования результатов экспериментов, то есть k теряет смысл константы,

- скорости химических реакций для различных сырьевых компонентов могут отличаться на порядок и более и использование в расчетах некоторой усредненной по результату исходного эксперимента константы скорости реакции k_{CP} становится неприемлемым, особенно для процессов глубокой очистки сырья от примесей (рис.1).

Учитывая, что константы скоростей конкретных реакций мультикомпонентных систем существенно изменяются в ходе реализации процесса в целом и даже их усреднение не позволяет адекватно решить задачу расчета процессов с высокой степенью конверсии, предлагается вместо понятия «константа скорости реакции» использовать при моделировании мультикомпонентных химических процессов понятие «кинетическая характеристика» как $k(\tau) = f(\tau)$ в виде

$$k(\tau) = \frac{A}{1+B\tau},$$

где A и B – коэффициенты.

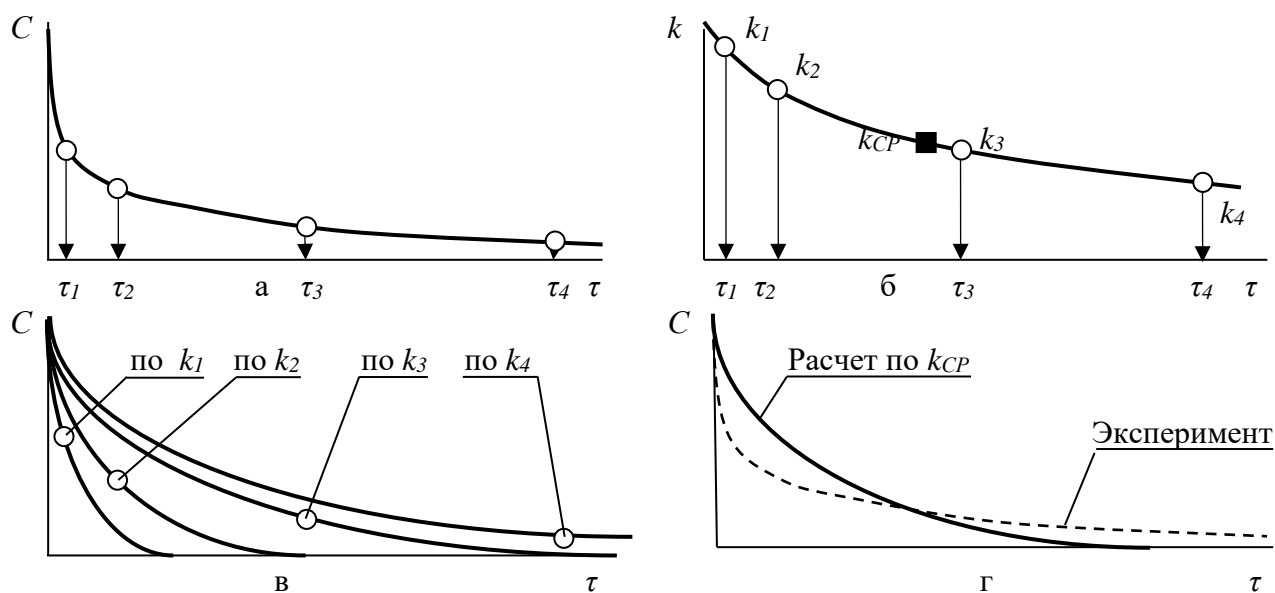


Рисунок 1. Экспериментальная кинетика мультикомпонентной реакции (а), $k=f(\tau)$ (б), расчет кинетики по различным значениям k (в), расчет кинетики по усредненному значению k_{CP} (г)

Моделирование ряда гипотетических вариантов мультикомпонентных химических систем свидетельствует о практической инвариантности расчета кинетической характеристики по отношению к базовым точкам, по которым определяются значения коэффициентов А и В, которые могут быть рассчитаны по нескольким (и даже всего по двум) значениям $k(\tau)$ при произвольных значениях τ .

Контрольный расчет процесса гидроочистки трех фракций дизельного топлива (180-360 °С, 180-300 °С, 300-360 °С) по исходным опытными данным [1] наглядно показывает, насколько учет кинетической характеристики вместо единичных констант скорости реакции повышает уровень валидации математического моделирования (рис. 2). Расчет кинетики обессеривания дизельного топлива на основе единичной константы скорости реакции, вычисленной по опытными данным на конкретный момент времени эксперимента, обеспечивает пересечение расчетной кинетической кривой с опытными данными только в этой единственной точке, принятой в качестве базовой для расчета эффективной константы скорости реакции.

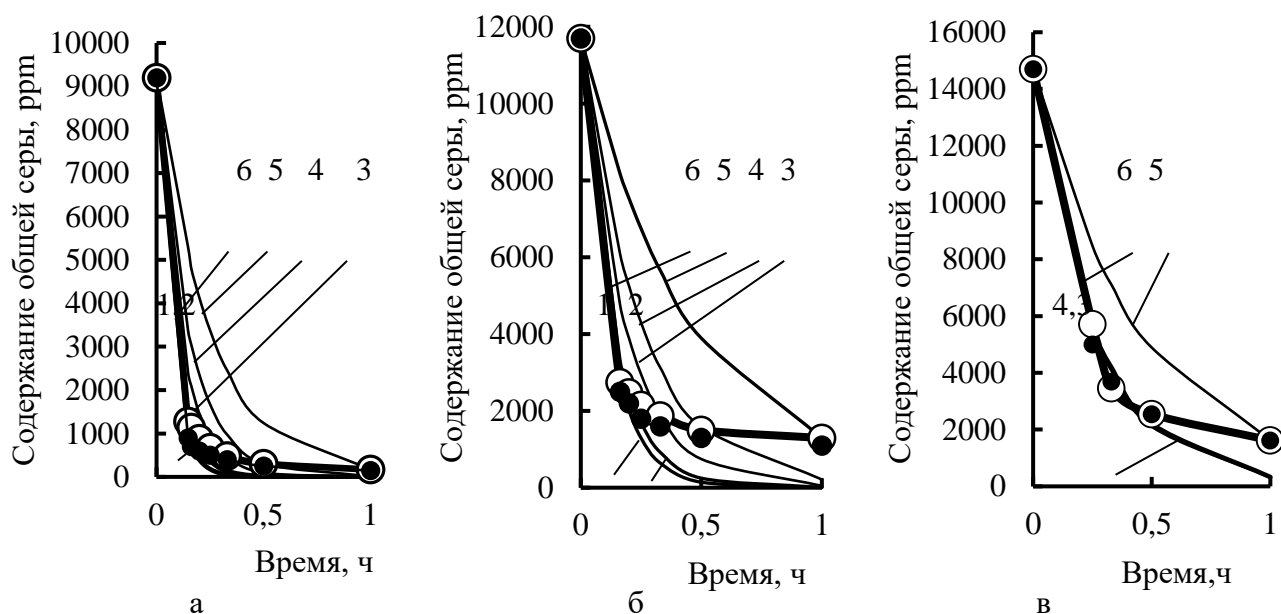


Рисунок 2. Изменение содержания общей серы в гидрогенизате во времени для гидроочистки фракций дизельного топлива 180-300 °С (а), 180-360 °С (б), 300-360 °С (в), рассчитанное по единичным константам скорости реакции, определенным по опытным данным [23] для времени реакции 0.147 ч (1), 0.2 ч (2), 0.25 ч (3), 0.33 ч (4), 0.5 ч (5), и по кинетическим характеристикам (кривые (б) и ○). Опытные данные из работы [1] – ●.

Список использованной литературы

1. Логинов С.А., Лебедев Б.Л., Капустин В.М., Луговской А.И., Курганов В.М., Рудяк К.Б. Разработка новой технологии процесса гидрообессеривания дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 11. С. 67-74.

СИНТЕЗ КАРБОНОДИТИОАНГИДРИДОВ НА ОСНОВЕ 5-МЕТИЛ-1H-БЕНЗО[D][1,2,3]ТРИАЗОЛ-1-КАРБОДИТИОАТА КАЛИЯ

¹Сычева Е.С., ^{1,2}Муканова М.С., ²Машина О.А., ³Сейлханов О.Т.

¹Алматы, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, e-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

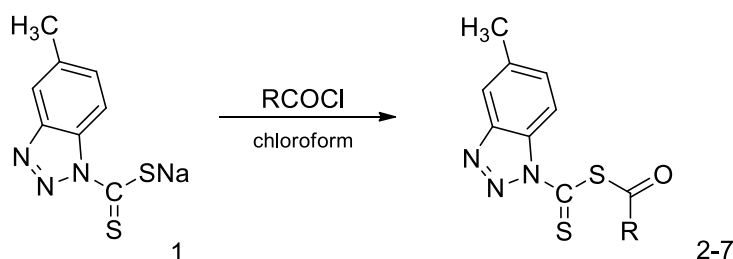
²Алматы, Казахский национальный университет имени аль-Фараби,

³Кокшетау, Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова

Органическим дитиокарбаматам уделяется большое внимание из-за многочисленной биологической активности и их ключевой роли в сельском хозяйстве. Дитиокарбаматы используются в качестве регуляторов роста и пестицидов в агрохимии и фармацевтических средств в медицине. В качестве пестицидов они эффективны против широкого спектра заболеваний растений, вызываемых грибами, и в основном используются для защиты фруктов и овощей.

Работа направлена на создание высокоэффективных ростстимулирующих препаратов в ряду гетероциклических дитиокарбаминовых производных для повышения урожайности, приживаемости технических и сельскохозяйственных культур.

Ацилирование гетероциклического дитиокарбамата проводили взаимодействием 5-метил-1H-бензо[d][1,2,3]триазол-1-карбодитиоата калия с хлорангидридами (бензойной, 4-хлорбензойной, 2,4-дихлорбензойной, 4-фторбензойной, 4-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот) в среде хлороформа при комнатной температуре в течение 2-3 часов (рис. 1).



R = C₆H₅ (2), 4-C₆H₅Cl (3), 2,4-C₆H₅Cl₂ (4), 4-C₆H₅F (5), 4-C₆H₄NO₂ (6), 3,5-C₆H₄(NO₂)₂ (7)

Рисунок 1. Схема синтеза тиоангидридов дитиокарбаминовой кислоты

В результате ацилирования синтезированы с соответствующими выходами: бензойный тиоангидрид 5-метил-1H-бензо[d][1,2,3]триазол-1-карботиоевой кислоты 2 (88%), 4-хлорбензойный тиоангидрид 5-метил-1H-бензо[d][1,2,3]триазол-1-карботиоевой кислоты 3 (74%), 2,4-дихлорбензойный тиоангидрид 5-метил-1H-бензо[d][1,2,3]триазол-1-карботиоевой кислоты 4 (74%), 4-фторбензойный тиоангидрид 5-метил-1H-бензо[d][1,2,3]триазол-1-карботиоевой кислоты 5 (90%), 4-нитробензойный тиоангидрид 5-метил-1H-бензо[d][1,2,3]триазол-1-карботиоевой кислоты 6 (73%), 3,5-динитробензойный тиоангидрид 5-метил-1H-бензо[d][1,2,3]триазол-1-карботиоевой кислоты 7 (58%), соответственно.

Строение синтезированных соединений установлено на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Среди синтезированных соединений выявлены вещества, обладающие ростстимулирующей активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК в рамках грантового проекта молодых ученых № AP09057956 «Разработка биоорганических комплексов с природными полисахаридами в качестве экологически безопасных средств защиты растений».

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИЛАКТИД-СО-ГЛИКОЛИДА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫМ ПРЕПАРАТОМ МЕТОДОМ ДВОЙНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Тажбаев Е.М., Галиева А.Р., Жумагалиева Т.С., Буркеев М.Ж., Шокенова С.С.

Казахстан, г. Караганда, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова,

e-mail: aldana_karaganda@mail.ru

В настоящее время получение полимерных наночастиц представляет большой интерес для биомедицинских исследований, в частности, для применения в области доставки лекарств. Целью применения полимерных наночастиц для доставки лекарств является контролируемое высвобождение лекарств, биосовместимость с тканями и клетками, более высокое внутриклеточное поглощение по сравнению со свободными лекарствами, улучшение стабильности активных веществ [1]. Среди полимеров, используемых для получения полимерных наночастиц, наиболее широко используется сополимер полилактид-со-гликолида (PLGA), благодаря своей биоразлагаемости и низкой токсичности [2]. Включение лекарственных препаратов в биodeградируемые полимерные наносистемы позволяет не только обеспечить улучшение минимальной ингибирующей концентрации, но и снизить частоту приема. [3]. В связи с этим, чтобы увеличить терапевтический эффект противотуберкулезного препарата изониазида (INH), мы изучили возможность связывания этого препарата с наночастицами PLGA.

Целью данного исследования является создание и оптимизация наночастиц PLGA, иммобилизованных INH, для получения контролируемой системы доставки INH с высокой степенью загрузки и связывания лекарства, а также выход наночастиц (НЧ). Для оптимизации метода получения наночастиц было исследовано влияние различных параметров, таких как соотношение и вид органического растворителя, концентрация поверхностно-активного вещества, соотношения полимера и противотуберкулезного препарата. Кроме того, мы исследовали кинетику высвобождения лекарства, иммобилизованных INH, *in vitro*.

Наночастицы PLGA, инкапсулирующие INH, были приготовлены методом двойной эмульсии с последующим испарением растворителя [4]. Иммобилизация наночастиц PLGA с противотуберкулезным препаратом изониазида проводилась при соотношении препарата и полимера 1:1, 1:2,5, 1:5. В результате экспериментов последняя пропорция была выбрана как оптимальная. Процедура можно описать следующим образом: 1 мл водного раствора лекарственного средства, содержащего 1 мг INH, сначала эмульгировали в 5 мл растворителя (смесь дихлорметана и этилацетата 50:50), содержащего 5 мг PLGA в течение 2 мин с помощью Гомогенизатора Ultra-Turrax T-10 (IKA, Германия). Первичную эмульсию прикапывали в 25 мл водного раствора, содержащий 1% ПВС в качестве поверхностно-активного вещества. Образованную смесь гомогенизировали в течении 3 минут для образования второй эмульсии вода-в-масле (W/O/W). Вторичную эмульсию непрерывно перемешивали 6 ч на магнитной мешалке для полного удаления растворителя при комнатной температуре. Наночастицы PLGA, нагруженные INH были извлечены центрифугированием при 14000 об/мин в течение 15 минут (Eppendorf, Hamburg, Germany). Полученные наночастицы были охарактеризованы с помощью фотонной корреляционной спектроскопии, которая показала, что система состоит из довольно мелких частиц размером $152,2 \pm 2,25$ нм и полученные частицы имеют узкий гранулометрический состав ($PDI = 0,279 \pm 0,03$). Степень загрузки и связывания лекарства с полимером 67 и 83 % соответственно. Выход наночастиц PLGA с изониазидом составил 45 %.

Морфологический анализ образцов был проведен с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), полученные изображения показаны на рисунке 1. Синтезированные НЧ имеют сферическую морфологию и средний размер менее 300 нм. При

иммобилизации лекарственного вещества форма частиц несколько изменяется, они все больше отклоняются от правильной формы, но сохраняют округлость.

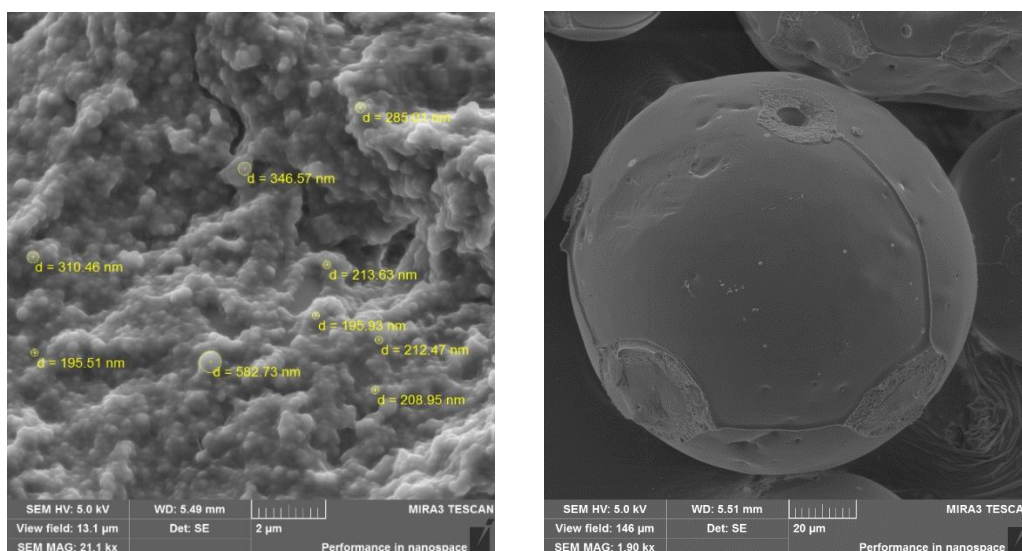


Рисунок 1. Микроскопические изображения: (а) СЭМ изображения наночастиц PLGA иммобилизованных ИН, приготовленных в оптимизированных экспериментальных условиях при масштабе 2 μм и 20 μм

Изучена кинетика *in vitro* высвобождения препарата из полимерных НЧ полилактидсогликолида в условиях, моделирующих биологические, а именно, в фосфатно-буферном растворе при pH 7,4 и T=37°C. Результаты исследования показали, что процесс высвобождения изониазида из матрицы НЧ полилактид-со-гликолида носит пролонгированный характер.

Вывод, сделанный на основании настоящего исследования, заключается в том, что наночастицы могут быть подходящим способом применения изониазида. Метод инкапсуляции подходит для приготовления наночастиц, поскольку система имеет нанометрический размер и правильную форму. Разработка системы, позволяющей вводить лекарственные препараты в одной дозе, поддерживающей активный уровень препарата в течение длительного времени, была бы идеальной системой. Такая система была разработана в данном исследовании в форме наночастиц PLGA. Эта технология улучшит соблюдение пациентом режима лечения, отсутствие которого является основной причиной развития штаммов микобактерий с множественной лекарственной устойчивостью.

Список использованной литературы

1. Hernández-Giottonini, K.Y., Rodríguez-Córdova, R.J., Gutiérrez-Valenzuela, C.A., Peññuri-Miranda, O., Zavala-Rivera, P., Guerrero-Germán, P., & Lucero-Acuña, A. (2020). PLGA nanoparticle preparations by emulsification and nanoprecipitation techniques: effects of formulation parameters. *RSC Advances*. 10(8). P.4218–4231. doi:10.1039/c9ra10857b
2. Costa A., Pinheiro M., Magalhães J. The formulation of nanomedicines for treating tuberculosis // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016. Vol. 102. P. 102–115.
3. Kalombo L., Lemmer Y., Semete-Makokotlela B., Ramalapa B., Nkuna T., Booyesen L. (2019). Spray-Dried, Nanoencapsulated, Multi-Drug Anti-Tuberculosis Therapy Aimed at Once Weekly Administration for the Duration of Treatment. *Nanomaterials*. 9. 1167. P. 1-14.
4. Pham, D.-D., Fattal, E., & Tsapis, N. (2015). Pyrazinamide-loaded poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles: Optimization by experimental design. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 30. 384–390.

РАЗРАБОТКА УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

Таусарова Б.Р. Нусипбекова А.Ә.

*Алматинский технологический университет, г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: birtausarova@mail*

Упаковочные материалы играют важную роль в обеспечении безопасности и сохранности пищевых продуктов, в основном из-за повышенных требований с точки зрения безопасности продукта, продления срока годности, эффективности затрат, экологических проблем и удобства для потребителей. Традиционные полимеры из углеводов (полипропилен, полистирол, полиэтилен и др.) которые повсеместно используются для изготовления упаковок разного типа после утилизации так и остаются на многие века в неизменном виде. Они не разлагаются и не усваиваются природой выделяя при этом вредные соединения в окружающую среду: почву и воду, также оставаясь целыми и нерушимыми способны наносить множество механических повреждений животным, загрязнять водоемы и сушу. При хранении в упаковках из традиционных полимеров пищевой продукции и воды – при повышении температуры внешней среды они начинают выделять вредные соединения непосредственно в пищу попадая тем самым в организм. Полимеры из углеводов являются хорошими рассадниками для болезнетворных бактерий, что доказано учеными из разных стран мира.

В последние годы биоразлагаемые полимерные композиты стали предметом обширных научных исследований. Этот растущий интерес обусловлен широким спектром их практического применения в медицине, биотехнологии и упаковочной промышленности [1-3]. Полилактид является 100% биоразлагаемым полимером полученным на основе молочной кислоты, нетоксичным для организма человека и животных. Одним из инновационных способов влияния на безопасность продуктов питания является ввод в упаковочный материал добавок, обладающих антимикробной и антиоксидантной активностью. Антибактериальный упаковочный материал может помочь сохранить качество продукта и предотвратить микробную адгезию. В настоящее время наблюдается увеличение интереса к получению упаковочных материалов на основе полилактида [4-6].

Разработаны полилактидные упаковочные материалы с антибактериальными свойствами модифицированные наночастицами серебра [7-9], диоксида титана [10-12], оксида цинка [13-15].

Целью работы является получение упаковочных материалов с антимикробными свойствами на основе полилактида и наночастиц диоксида титана.

Наночастицы TiO_2 получали гидролизом тетрахлорида титана ($TiCl_4$) в щелочной среде регулируя среде значение рН водным раствором аммиака при температуре $30^\circ-70^\circ$. Как показали исследования (рис.1) образующиеся наночастицы частицы стабильны, не осаждаются, не меняют окраску в течение нескольких недель, имеют различную форму, диаметром 148-373нм.

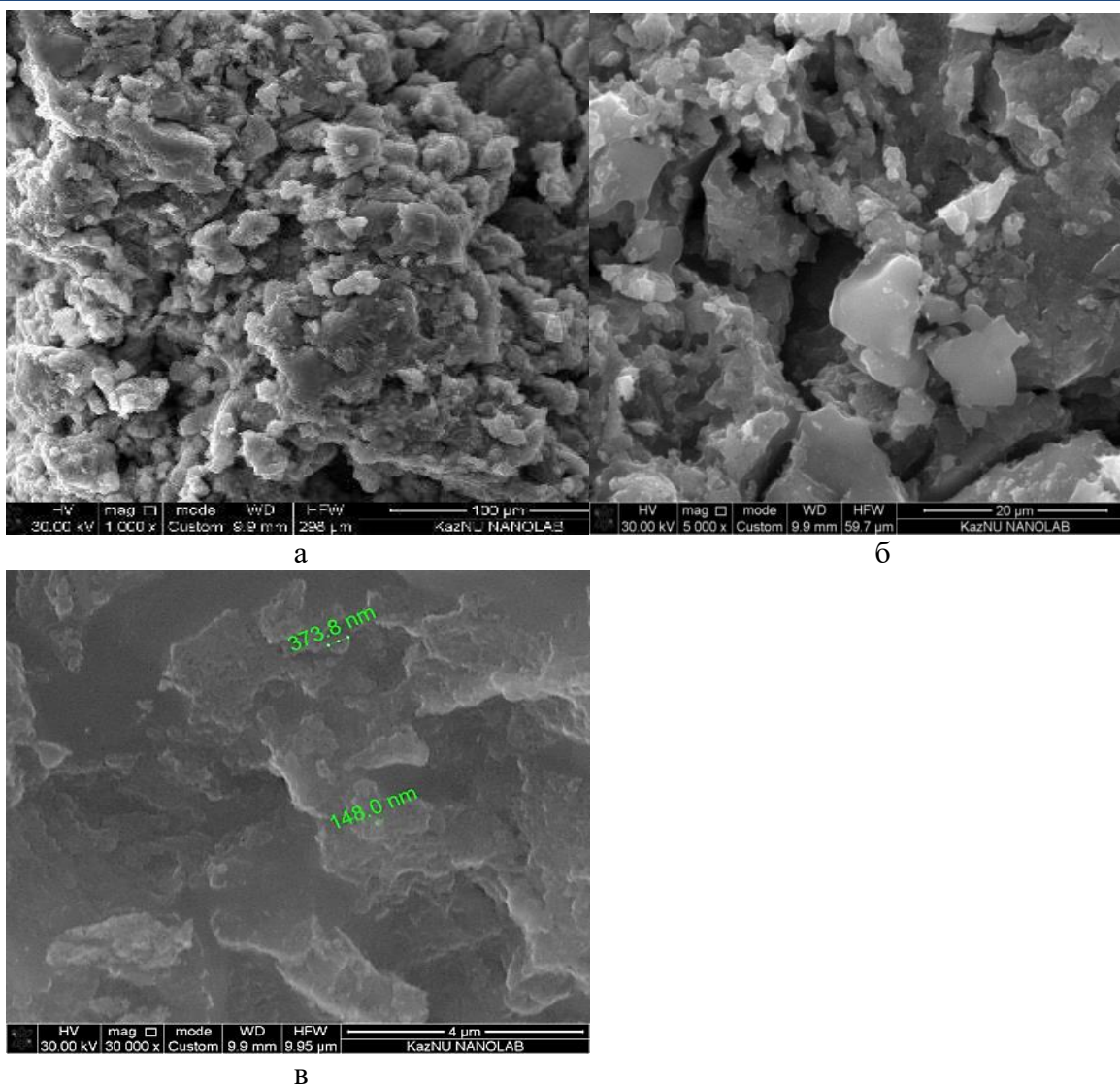


Рисунок 1. Фотографии НЧ TiO_2 , полученные с помощью ЭСМ при pH 2- 7 различного разрешения

Образцы полилактидных пленок размером 100x100 мм подвергались обработке путем пульверизации свежеприготовленными растворами различных концентраций наночастиц диоксида титана и высушивали при комнатной температуре. Исследования, проведенные методом электронной сканирующей микроскопии, подтвердили наличие наноразмерных частиц на поверхности полилактидной пленки. Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Разработанная антимикробная композиция на основе наночастиц диоксида титана для упаковочных материалов из полилактида предотвращает порчу пищевых продуктов, подавляя развитие микроорганизмов, что в конечном итоге позволяет увеличить срок хранения пищевых продуктов.

Список использованной литературы

1. Mangaraj S. Yadav A., Bal L.M. et al. Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. J. Package Technol. (2019). V. 3. P.77-96.
2. Taussarova B. R., Suleimenovaa M. Sh., Baimakhanovb G. A. Development and Research of Packaging Paper Modified by Titanium Dioxide Nanoparticles. Nanotechnologies in Russia. 2019. Vol. 14, Nos. 11–12. P. 565–571.

3. He C., Chen Q., Yarmolenko M.A. et al. Structure and antibacterial activity of PLA-based biodegradable nanocomposite coatings by electron beam deposition from active gas phase. *Prog. Org. Coat.* 2018. V.123. P. 282-291.
4. Tawakkal S., Cran M.J., Miltz J., Bigger. S.W. A Review of Poly(Lactic Acid)-Based Materials for Antimicrobial Packaging. *J. Food Sci.* 2014. V. 79. P.1477-1490.
5. Turalija M., Bischof S., Budimir A., Gaan S.. Antimicrobial PLA films from environment friendly additives. *Composites Part B: Engineering.* 2016. V. 102. P. 94-99.
6. Walczak M., Richert A., Burkowska-But A. The effect of polyhexamethylene guanidine hydrochloride (PHMG) derivatives introduced into polylactide (PLA) on the activity of bacterial enzymes. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2014. 41. P.1719–1724.
7. Shameli K., Ahmad M.B., Yunus W., Ibrahim N., Rahman R.A., Jokar M., Darroudi M. Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity // *Int. J. Nanomedicine.* 2010. V.5. P. 573.
8. He C., Chen Q., Yarmolenko M.A., Rogachev A.A., Piliptsov D.G., Jiang X., Rogachev A.V. Structure and antibacterial activity of PLA-based biodegradable nanocomposite coatings by electron beam deposition from active gas phase // *Prog. Org. Coat.* 2018. V.123.P. 282.
9. Turalija M., Bischof S., Budimir A., Gaan S. Antimicrobial PLA films from environment friendly additives // *Composites Part B: Engineering.* 2016. V. 102. P. 94.
10. Li W., Zhang C., Chi H., Li L., Lan T., Han P., Chen H., Qin Y. Development of Antimicrobial Packaging Film Made from Poly (Lactic Acid) Incorporating Titanium Dioxide and Silver Nanoparticles // *Molecules.* 2017. 22. P. 1170.
11. Feng S., Zhang F., Ahmed S., Liu Y. Physico-Mechanical and Antibacterial Properties of PLA/TiO₂ Composite Materials Synthesized via Electrospinning and Solution Casting Processes. // *Coatings.* 2019. V. 9. P. 525.
12. Baek N., Kim Y. T., Marcy J. E, Duncan S. E., O’Keefe S. F. Physical properties of nanocomposite polylactic acid films prepared with oleic acid modified titanium dioxide // *Food Packaging and Shelf Life.* 2018. V.17. P. 30.
13. Valerini D., Tammaro L., Benedetto Di F., Vigliotta G., Capodieci L., Terzi R., Rizzo A. Aluminum-doped zinc oxide coatings on polylactic acid films for antimicrobial food packaging // *Thin Solid Films.* 2018. V.645. P. 187-192.
14. Zhang H., Hortal M., Jordá-Beneyto M., Rosa E., Lara-Lledo M., Lorente I. ZnO-PLA nanocomposite coated paper for antimicrobial packaging application. *LWT - Food Science and Technology.* 2017. V.78. P. 250-257.
15. Shankar S., Wang L-F., Rhim J-W. Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films // *Mater. Sci. Eng., C.* 2018. V.93. P. 289–298.

ХИМИЯ ҒЫЛЫМЫНЫҢ ӨНДІРІСТЕГІ ИННОВАЦИЯЛЫҚ ШЕШІМДЕРІ

Утеев Е.О., Тұрсабеков Ө.С., Худайбергенова Қ.Б., Сұлтанбаев С.А., Нұров М.

Қазақстан Республикасы, Жанаөзен қ., «Өзенмұнайгаз» АҚ, e-mail: umg@umg.kmgp.kz

Қоршаған ортаны жақсарту мен табиғатты сақтау қазіргі мемлекет пен қоғам қызметтерінің басым бағыттарының біріне жатады. Олар қоршаған ортаның құрамдас бөліктерін химиялық талдау аймағында зерттеу қызметтерін жүргізу және экологиялық мониторингты жүзеге асыру мақсатындағы біртұтас мемлекеттік құрылым құру тапсырмаларын шешуді талап етеді. Экологиялық жағдайды мемлекеттік бақылау экологиялық мәселелерге қатысты ақпарат беретін мемлекеттік қоғамдық бағдарламалармен бірігіп жүзеге асырылуы тиіс.

Қоршаған орта мен табиғатты қорғау міндеттері экологиялық жағдай өзгерістерінің ескертуіне бағытталған арнайы жұмыстардың жүзеге асырылуымен байланысты және конституциялық деңгейде бекітілген табиғи байлыққа жатады. Табиғи байлықтарға ұқыпты қарау Қазақстан Республикасының әрбір азаматының міндеті болып табылады.

Қазіргі кезде, экологиялық қауіпсіздік біздің Республикамыз үшін емес, дүниежүзі жұртшылығының назарын аударып отырған ең маңызды мәселелердің бірі болып отыр. Табиғи ортада экологиялық дағдарыстың неғұрлым қауіпті көріністері белең алған: кейбір аймақтарда топырақтың тозуы, су ресурстарының тартылуы, ластануы, техногендік шөлейттену, тірі табиғаттың генетикалық қорының бүлінуі, тіршілікке қатер төндіретін қауіпті улы қалдықтардың қордалануы. Еліміздегі осындай экологиялық дағдарысқа химия, мұнай, металлургия, отын өнеркәсіптерінің жедел және қарқынды дамуы үлкен әсер тигізуде [1, 2].

Қазақстан әлемдік мұнай және газ өндіретін аймақтардың қатарына жатады; 214-тен астам көмірсутекті шикізат кен орны бар, оның ішінде 81-і игерілуде. Өндірілетін мұнайдың қоры 3 млрд. тоннаға жуық, газ 2 трлн. м³, конденсат – 300 млн. тоннаны құрайды. Мұнайдың 90%-ның негізгі қоры ірі кен орындарында – Теңіз, Қашаған, Қарашығанақ, Өзен, Жетібай, Жаңажол, Қаламқас, Кеңқияқ, Қаражанбас, Құмкөл, Солтүстік Бозашы, Әлібекмола, Кенбайда шоғырланған. Осы мұнай қорларының жартысынан астамы, негізінен, екі алпауыт мұнай кен орындарына – Қашаған (7 млрд. т) және Теңіз (5 млрд. т) шоғырланған. Пайдасымен бірге мұнай және газ өндірудің қоршаған ортаға тигізетін зиянды әсерлері де аз емес. Мұнай-газ кен орындарын игеру және пайдалану үдерісі кезінде көмірсутек шикізатын тасымалдау, топырақ жамылғысының және қоршаған ортаның мұнай және мұнай өнімдерімен, мұнай газдарымен және олардың жану өнімдерімен, күкіртті сутек және күкірт тотықтарымен, минералданған өндірістің ағынды сулармен тұздануы, бұрғылау ерітінділерімен және т.б. ластануы орын алады [3-5].

Қоршаған ортаның мұнайхимиялық өндіріспен ластануының көздерін шартты түрде ұйымдастырылған (көзделген) және ұйымдастырылмаған (кездейсоқ) деп бөледі. Ұйымдастырылған ластану – барлау, бұрғылау, өндіру, тасымалдау, мұнайды біріншілік және екіншілік өңдеу процестерімен байланысты. Ұйымдастырылмаған ластану – құрылғылардың тығыз жабылмауынан мұнай және мұнай өнімдерінің ағуымен, апатты шығарылымдармен, тасымалдау кезіндегі апаттар, ұңғы фонтандарынан мұнайдың төгілуімен, топырақ арқылы мұнайдың су қоймаларына өтуімен және басқа да кездейсоқ жағдайларымен, сонымен бірге бұрғылау, өндіруде мұнай насостарынан таралуынан және т.б. байланысты [6-8].

Мұнайды өндіру, пайдалану, тасымалдау және қайта өңдеу үдерісінде технологиялық үдерістерді дұрыс сақталмаған кезде, қондырғылардың тозуынан, қабаттың қысымының жоғарылығынан және т.б. салдарынан амбарлы мұнай, мұнаймен ластанған (майлы) топырақ, мұнай шламы және т.б. әр түрлі қалдықтар түзіледі. Мұнай мен мұнай өнімдері улануды, организмдердің жойылуын және топырақтың деградациясын тудырады. Табиғи объектілердің мұнайдың ластануынан табиғи түрде өздігінен тазаруы ұзақ үдеріс. Мұнайдың

топырақта тасымалдау және оның табиғи өздігінен тазару үдерісі топырақ-климаттық жағдайларына байланысты және бірнеше айдан ондаған жылға дейін созылуы мүмкін. Мұнай мен мұнай өнімдерінің табиғи ыдырауы кезінде топырақтың өзін-өзі тазартуға және өзін-өзі қалпына келуге кедергі келтіретін қиын тотығатын өнімдер түзілетіні анықталды [9-12].

Ғылыми және патенттік әдебиеттерді талдау құрамында мұнайы бар қалдықтарды қайта өңдеудің химиялық, физика-химиялық, биологиялық, термиялық және механикалық әдістері жасалғанын көрсетеді. Олардың бірқатар кемшіліктері бар: қымбат бейорганикалық және органикалық реагенттер қолданылады, қолданбалы конструкцияның күрделілігімен және тиімділігі төмендігімен сипатталады, қымбат энергетикалық және материалдық шығындарды талап етеді және т.б. Мысалы, механикалық әдіспен ластанған топырақ қабаты жойылады және оны арнайы мамандандырылған сақтау орындарында сақталады. Мұнаймен ластанған топырақты тырмалау топырақтың деградациясы мен шөлейттену үдерістерін күрделендіріп, топырақ жамылғысының бұзылуына және толық бұзылуына әкелетіні анықталды, ал құрамында мұнайы (майлы) бар шламдарды көму бірнеше жылға созылуы мүмкін, бұл улы қалдықтардың жиналуына және олардың жер асты суларына өтуіне ықпал етеді. Құрамында мұнайы бар (майлы) қалдықтардың термиялық жануы топырақтың өнімділігін жоғалтады, нәтижесінде улы және канцерогенді заттар түзіледі, бұл топырақтың, ауаның және судың екінші рет ластануына әкеледі. Жану кезінде топырақтың генетикалық көкжиектері көмірленеді және биологиялық жансыз болады, көмірсутектердің толық жанбауының нәтижесінде түзілген өнімдердің кесірінен қоршаған ортаның қайталама ластануы пайда болады. Сонымен қатар, өсімдіктердің, тұқымдардың, топырақтың органикалық құрамдарының күйіп кетуі және жалпы биоценоздың бұзылуы да байқалады, сондықтан бұл әдіс төтенше апатты қауіп төнгенде, мұнай өнімдерінің көп мөлшері төгілгенде, ауыз сумен қамтамасыз ету көздеріне қауіп төнгенде және жер асты суларына жақын орналасқан жерге ғана қолданылады. Сондай-ақ, өртеуге қымбат және энергияны көп қажет ететін қондырғылар қолданылады. Биологиялық әдіс мұнай мен мұнай өнімдерін көмірқышқыл газына, суға және басқа экологиялық бейтарап қосылыстарға ыдырататын көмірсутек тотықтыратын микроорганизмдерді қолдануға негізделген. Бұл әдістің кемшіліктері - мұнай өнімдерінің жойылу үдерісі микроорганизмдер мен субстрат түріне, топырақ ылғалдылығына, микроэлементтердің мөлшеріне, азоттың, фосфордың және бос оттектің болуына, ортаның рН-ы мен температураға тәуелділігінде [7-14].

Осылайша, құрамында мұнайы бар (майлы) қалдықтарды өңдеудің белгілі әдістері тиімсіз және елеулі материалды-техникалық шығындарды қажет етеді. Сондықтан құрамында мұнайы бар техногендік шикізатты өңдеудің ресурс үнемдеуші және инновациялық әдістерін әзірлеу – өзекті мәселенің бірі.

«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ-ның техника ғылымдарының докторы, профессор Өмірзақ Жүмәсілұлы басшылығымен ғалымдары энергияжинақтайтын затты пайдалана отырып мұнаймен ластанған топырақты өңдеу технологиясын жасады. Ұсынылып отырған технология бойынша мұнаймен ластанған топырақтың құрамындағы көмірсутектер термохимиялық реакция нәтижесінде инертті материалға айналдырылады.

2011 жылдан бастап Институт ғалымдары «Өзенмұнайгаз» АҚ-ның полигонында ірілендірілген және тәжірибелік-өндірістік сынақтар жүргізілді, 2014 жылдан бастап технологияға өнеркәсіптік сынақ жүргізілді. Қазіргі уақытта бұл технология "Өзенмұнайгаз" АҚ-да енгізілді, жүргізілген жұмыстардың нәтижесінде 400,0 мың тоннадан астам мұнаймен ластанған топырақ бейтараптандырылды. Бейтараптандыру нәтижесінде қауіптілігі 3-сыныпты мұнаймен ластанған топырақ қауіптілігі 5-сыныпты қауіпсіз тауарлық өнімге ауыстырылды (10.07.2019ж. №102/75 хаттамасы). Бейтараптандырылған топырақ пен алынған өнімнің қауіпсіздігі туралы қорытынды алынды. Бейтараптандырылған топырақты жол және құрылыс материалдарына (тротуар плиталары, бөлгіш блоктар, тротуар тастары және т.б.) өңдеу технологиясына тәжірибелік-өндірістік сынақтар жүргізілді. 60 мың данадан астам әр түрлі пішінді тротуар плиталарының үлгілері алынып Жаңаөзен қаласы Рахат

шағын ауданындағы орта мектептің, орталық мешіттің территориясында және МГӨБ-1 №57 полигонында төселді. Тротуар плиталарының құрамында бейтараптандырылған топырақты пайдалану жоғары физика-механикалық сипаттамалары бар құрылыс материалдарын алуға және тротуар плиталарының құнын 20%-ға төмендетуге мүмкіндік беретіндігі анықталды. Институт ғалымдары «Қазақстан жол ғылыми-зерттеу институты» АҚ-мен бірлесіп ұзындығы 1000 м, ені 7,0 м тәжірибелік жол салынды. Алынған нәтижелер өңделген материалдар құрамындағы бейтараптандырылған топырақты жол жасауда минералды компонент, «жол киімінің» негізі ретінде пайдалану мүмкіндігін көрсетті.

Болашақта «Өзенмұнайгаз» АҚ-ның алдында тұрған көптеген мәселелерді «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ-ның ғалымдарымен бірлесе отырып шешетіндігімізге сеніміміз мол.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Гриценко А.И. Экология. Нефть и газ /Под ред. А.И. Гриценко, Г.С. Аكوпова, В.М. Максимова. М.: Наука, 1997. 598 с.
2. Королев В. А. Очистка грунтов от загрязнений. М.: Наука/Интерпериодика, 2001. 365 с.
3. Колесниченко А.В., Марченко А.И., Побежимова Т.П., Зыкова В.В. Процессы биодegradации в нефтезагрязненных почвах. М.: Промэкобезопасность, 2004. 194 с.
4. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды. М.: РУДН, 2004. 131 с.
5. Абросимов А.А. Доломатова М.Ю., Теляшева Э.Г. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002. 608 с.
6. Белов П.С., Голубева Н.А., Низова С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. М.: Химия, 1991. 256 с
7. Давыдова С.Л., Тагасов В.А. Загрязнение окружающей среды нефтепродуктами. М.: РУДН, 2006 13. Давыдова С.Л., Тагасов В.А. Ресурсные и экологические особенности нефтегазового производства. М.: РУДН, 2007. 171с.
8. Мауленов. К.С. Нефтяное право Республики Казахстан и зарубежных стран: учеб. пособие. Алматы: Жеті жарғы, 2003. 84 б.
9. Мокрый Е.Н., Котович Х.З., Гуменецкий В.В., Гринив О.И. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей и химической промышленности. Львов, 1989. 159 с
10. Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух. Изд. шестое, перераб. и доп. Санкт-Петербург, 2005.
11. Дагуров А.В. Влияние гуматов на токсичность углеводородов нефти: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2004. 137 с.
12. Надиров Н.К. Нефтегазовый комплекс Казахстана (экологические проблемы) // Нефть и газ. 2000. № 3. С. 26-27.
13. Надиров Я.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. Алматы: Ғылым, 2001. 415с.
14. Хаиров Г.Б. Современные экологические проблемы в нефтяной отрасли Республики Казахстан // Нефть и газ. 2001. № 3. С. 93-98.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕОТХОДОВ НА НАРУШЕННЫХ ЗЕМЛЯХ ПРИ ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ АО «ОЗЕНМУНАЙГАЗ»

Тусупкалиев Е.А., Кайнарбаева Ж.Н., Кыдырбай А.А.
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
e-mail: t_ersin@mail.ru

Введение

В основном нефтеотходы образуются при несоблюдении техники безопасности и аварии нефтепроводов при увеличениях переработки нефти и транспортировки, сопровождаются ростом объемов выброса которые являются причиной экологических проблем [1,2]. Следовательно, возникает необходимость совершенствования существующих технологии и соблюдения экологической безопасности окружающей среды [3].

Общеизвестно, содержание углеводородов и его производных в замазученном грунте зависит от состава исходной нефти, глубины переработки сырья и степенью внедрения безотходной технологии, срока использования оборудования и многих других факторов.

В связи с возрастающей проблемой охраны окружающей среды и дефицитом энергоемкого сырья наиболее перспективным направлением переработки и утилизации замазученного грунта является извлечение из них нефти, нефтепродуктов и твердых остатков с последующим использованием их по целевому назначению. Для решения таких проблем и принятия выбора технологии переработки, необходимо определение состава замазученного грунта и изменение компонентов от времени под воздействием климатических условий. В свою очередь переработка замазученного грунта в качестве сырья – является целесообразным при определениях их происхождения; месторождения нефти, химический состава нефти и источника замазученного грунта.

Результаты и обсуждение

Общее содержание углеводородов и составляющих групп органической части замазученного грунта с полигона ГУ-27 ЦДНГ-4 НГДУ-4, АО «Озенмунайгаз» представлены в таблице 1. Из данных таблицы, следует, что по содержанию углеводородов и его производных нефтешламы отличаются от замазученных грунтов. Общее содержание углеводородов в нефтешламе составляет 83 % по сравнению с образцами замазученных грунтов Пробы №1 и №3, где эти величины имеют значение 15 и 18% соответственно. Несмотря на различное содержание углеводородов их органическая часть в основном состоит из парафиновых, нафтеновых углеводородов и смолистых соединений, которые согласуется данными авторов [6-9]. Содержание асфальтенов не превышает 7 % от общего количества, имеющегося углеводородов в нефтешламах и замазученных грунтах.

Таблица 1. Общее содержание и групповой состав органической части замазученного грунта и нефтешламов

Наименование	Общее содержание углеводородов, г/100г	Содержание групп углеводородов (% к общему содержанию)		
		парафиновые и нафтеновые	смолы	асфальтены
Проба №1, замазученный грунт	15	67-70	24-27	6-7
Проба №2, нефтешлам	83	75-77	20-21	2-4

Разгонка органической части на АРН 3 выделенных из нефтешламов и замазученного грунта показывает об отсутствиях легкокипящих бензиновых и керосиновых фракций.

Начало температура кипения имеет значение 305 и 315⁰С при атмосферном давлении для органической части выделенных из нефтешлама и замазученных грунтов соответственно. Содержание углеводородов присутствующих в замазученном грунте и в нефтешламе (органическая часть) определялся методом хромато-масс спектрометрией и масс-спектрометрией (рисунки 1 и 2; таблица 5).

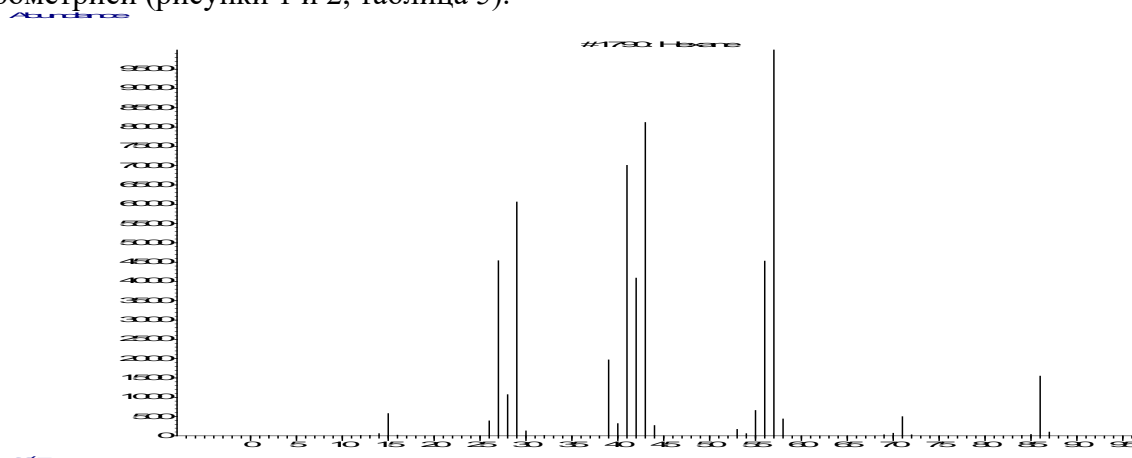


Рисунок 1. Хромато-масс спектрометрия органической части замазученного грунта

Все парафиновые углеводороды содержат углеродные атомы 16 и более, при этом от 13 % до 18 % углеводородов не удалось расшифровать. На наш взгляд эти соединения могут относиться и к производным углеводородов за счет взаимодействия компонентами окружающей среды. Содержание смолистых соединений колеблется от 15 до 27 %, а асфальтенов от 4 до 7 %.

В пробах нефтешлама наряду с парафиновыми углеводородами встречаются нафтеновые углеводороды до 23 %, которые отсутствуют в пробах замазученного грунта. В образцах замазученного грунта встречаются парафиновые углеводороды нормального (33 %) и изостроения (51 %).

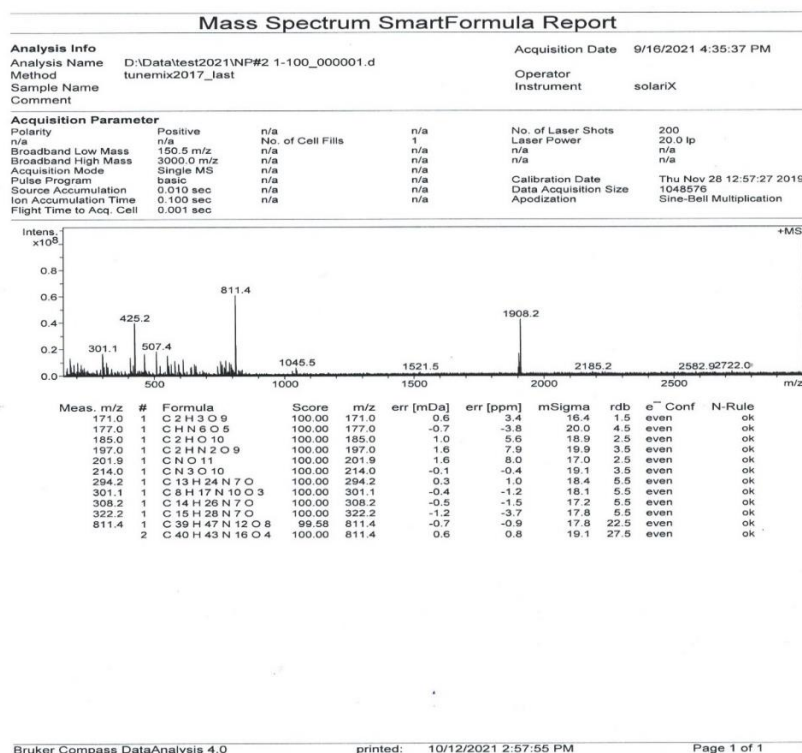


Рисунок 2. Масс-спектрометрический анализ замазученного грунта

Таблица 2. Содержание углеводов в замазученных грунтах

Наименование фракций	Содержание углеводов, %		
	проба 1	проба 2	проба 3
н-гексадекан	11	9	11
3- метил гексадекан	6	5	5
3,6 диметил гексадекан	7	6	7
2,3,5 триметил гексадекан	4	5	4
н-гептадекан	12	8	13
2,3,6 триметил гептатадекан	8	2	2
н-октадекан	11	8	12
3 метил октадекан	7	3	3
3,6 диметил октадекан	9	5	8
4,7 диметил октадекан	2	6	6
2,3,6 три метил октадекан.	3	3	5
2,3,8 триметил октадекан.	4	4	7
2,3-дибутил 5- пентил циклооктан	-	6	-
2-гексил 4-метилциклогексан	-	3	-
2,3диметилбциклогексилдекан	-	5	-
2-метил 3- цикло гексил тетрадекан	-	6	-
2,6,7 триметил4-цикло-пентилдекан	-	4	-
Другие не расшифрованные	16	13	18

Для выяснения других классов органических соединений замазученного грунта сняты ИК-спектры (рисунки 3-5).

Проведены ИК-спектроскопические исследования проб из замазученных грунтов (Образцы с индексацией 1 и 3, соответственно) и нефтешлама из шламонакопителя (Образцы с индексацией 2) полигона ГУ-27 ЦДНГ-4 НГДУ-4 АО «Озенмунайгаз».

На рисунках 3-5 приведены ИК-спектры образцов из замазученных грунтов 1, на рисунках 6-10 образцов из замазученных грунтов 3, на рисунках 11 – 16 образцов из нефтешламов 2.

Из рисунков видно, что ИК–спектры имеют характеристические частоты поглощения для углеводов. Частоты полос поглощения в ИК – спектрах с волновыми числами 2920-2950 см⁻¹ и 2800-2910 см⁻¹ относятся к метильной и метиленовой группировкам соответственно. Полосы поглощения 2851-2918 см⁻¹ характерны нафтеновым углеводородам. Для ароматических структур С= С_{ар} характерно полосы поглощения 1635 см⁻¹, а также наблюдается набор полос 722- 806 см⁻¹, которые относятся к С-Н-колебаниям ароматических групп. Полосы поглощения 1700-1760 см⁻¹ и 1680-1700 см⁻¹ характерны для СО-групп как алифатических, так и ароматических соединений. Наблюдаемые частоты полос поглощения в области 3350-3415 см⁻¹ характерны для окси- и аминогрупп. Отнесение тех или иных полос поглощения к конкретным функциональным группам затруднено ввиду многокомпонентности исследуемых нефтесодержащих образцов. Наличие в образцах полос поглощения кислородсодержащих групп по сравнению с исходной нефтью, означает протекания взаимодействия углеводов с кислородом воздуха.

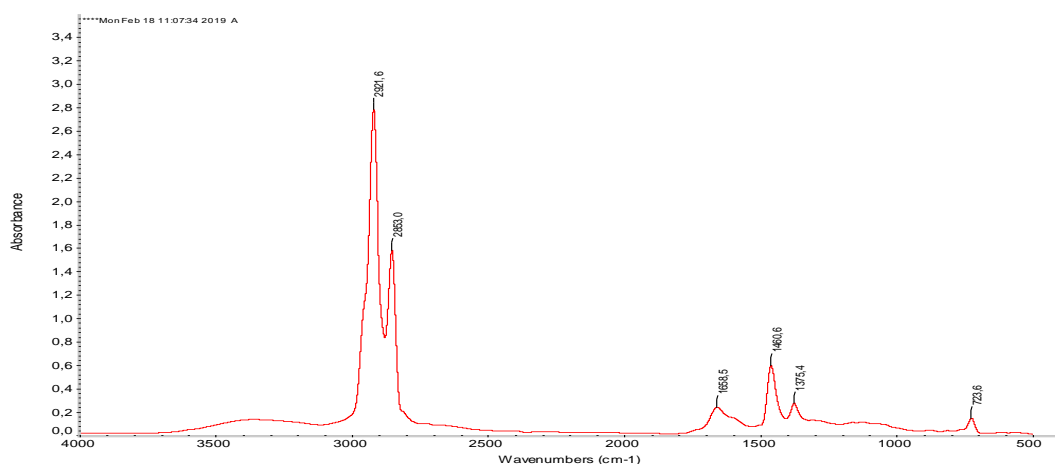


Рисунок 3. ИК-спектр образца № 1.1

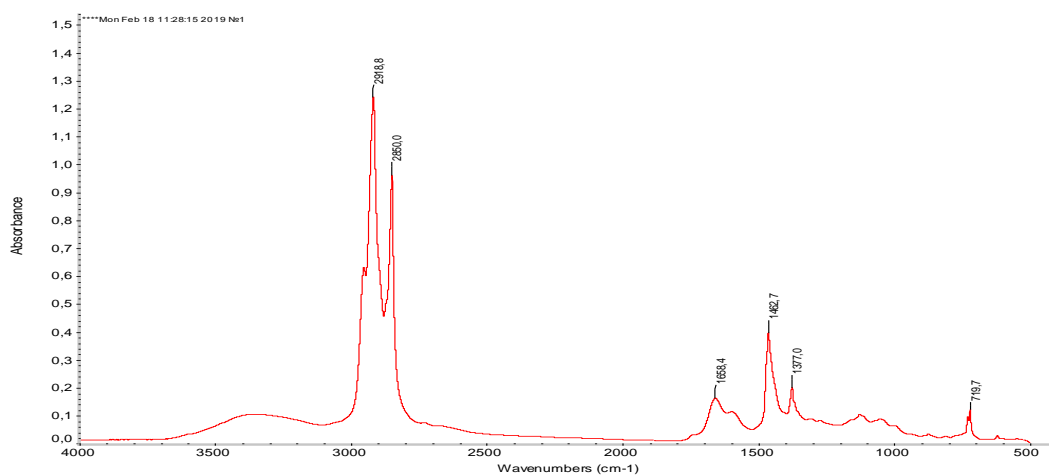


Рисунок 4. ИК-спектр образца № 1.2

В настоящем отчете для сравнения образцов использован критерий или фактор сходимости, который по ряду совокупностей, а именно, положение полос поглощения, их относительная интенсивность дает оценку «схожести» спектров от 0 до 100. Фактор со значениями выше 75 свидетельствует о хорошем совпадении спектров.

Спектры имеют факторы сходимости со спектрами образцов замазученного грунта №№ 1.1-1.2 от 81 до 86 при практически одинаковых частотах поглощений, наблюдаемых в спектрах. Обращает на себя внимание более высокая относительная интенсивность для полос поглощения, характерных для ОН-групп, что может свидетельствовать о наличии влаги в нефтешламовых накопителях.

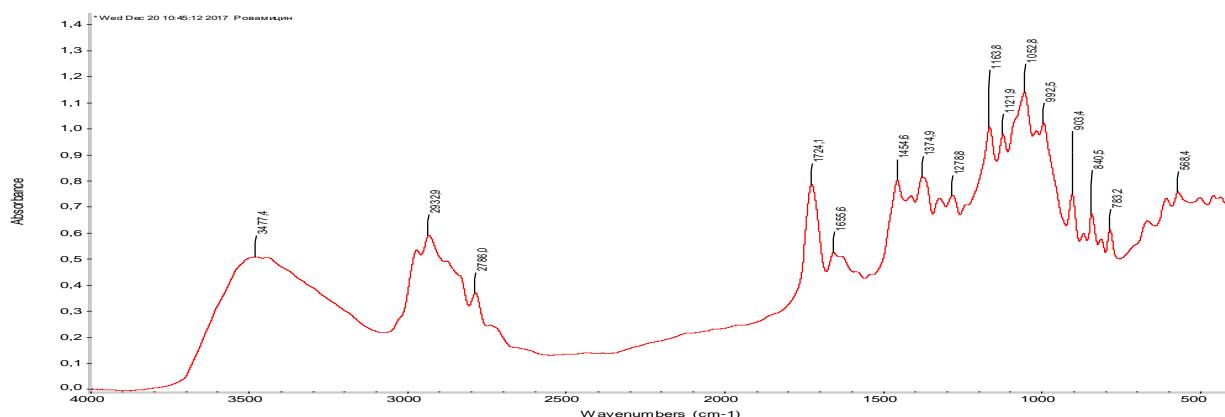


Рисунок 5. Инфракрасный спектрометрический анализ замазученного грунта

Из рисунка 5 видно, ИК–спектры нефти и нефтешламов имеют характерные частоты поглощения углеводородных и функциональных групп. Частоты полос поглощения в ИК – спектрах с волновыми числами 2920- 2950 см^{-1} и 2800-2910 см^{-1} относятся к метильной и метиленовой группировкам соответственно. Полосы поглощения 2851-2918 см^{-1} характерны нафтеновым углеводородам, особенно декаалину и его производным. Для ароматических структур $\text{C}=\text{C}_{\text{ар}}$ характерно полосы поглощения 1635 см^{-1} , а также наблюдается набор полос 722 – 806 см^{-1} , которые относятся к C-H ароматическим группам. Полосы поглощения 1700-1760 см^{-1} и 1680-1700 см^{-1} характерны алифатическим и ароматическим карбоновым кислотам. Частоты полосы поглощения 3410, 3415 см^{-1} , характерное для OH - группам. Наличие в образцах нефтешлама полосы поглощения кислородсодержащих групп по сравнению с исходной нефтью, означает протекания взаимодействия углеводородов нефтешлама с кислородом воздуха. Полосы поглощения 3380-3540 см^{-1} характерны к ассоциированным группам аминогрупп усложненной с перекрыванием гидроксильных групп. Отсутствие аминогрупп с частотой поглощения 3380-3540 см^{-1} в нефтях и появление их в нефтешламах наводит на предположение о вероятном связываний атмосферного азота с углеводородной частью нефтешлама. Как в нефти, так и в нефтешламах обнаруживается фенольный гидроксил при значениях 1140-1230 см^{-1} . Количественное определение фенола показало их содержание составляет приблизительно 6,3 мг/кг. Возможно, часть отходов содержит окисленные формы, вероятно, из-за воздействия компонентами окружающей среды.

Результаты атомно-абсорбционного спектроскопического анализа замазученного грунта и нефтешлама приведены в таблице 3. Экспериментальные данные анализа позволяют заключить, что в органической части нефтешламов содержится различные соединения переходных металлов такие как медь, стронций, титан, никель, хром, ванадий и др. (таблица 3). Наибольшее содержание металлорганических соединений относится к ванадию (1995 – 2000 мг/кг) и титану (974-1000 мг/кг). Содержание никеля и меди колеблется от 14 мг/кг до 26 мг/кг. Наименьшее содержание имеют металлы галлий и молибден, где их концентрация не превышает 0,002 мг/кг.

На уровне ПДК для почв в исследуемых замазученных грунтах обнаруживаются (мг/кг): медь (21), никель (28), цинк (8-11). Остальные элементы (молибден, галлий, и барий.) содержатся в сравнительно небольшом количестве не превышающих ПДК [10,11]. Основную часть замазученного грунта и нефтешлама представляют неорганические соединения и

результаты анализа сведены в таблицу 4. Результаты анализа замазученного грунта и нефтешлама на содержание химических элементов приведены в пересчете на оксиды.

Таблица 3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ замазученного грунта и нефтешлама

Наименование элементов	Содержание (усредненное), (мг/кг)		
	проба №1	проба №2	проба №3
Медь Cu	19	21	15
Стронций Sr	<496	<475	<474
Титан Ti	<1000	<975	<974
Молибден Mo	0,0008	0,00016	0,002
Никель Ni	28	20	22
Хром Cr	0,017	0,05	0,012
Галлий Ga	0,002	0,0002	0,0006
Ванадий V	<2000	<1996	<1992
Цинк Zn	11	9	8
Барий Ba	<0,01	<0,02	<0,25
Свинец Pb	488	490	491

Таблица 4. Анализ неорганической части замазученного грунта и нефтешлама

Состав элементов в пересчете на оксид	Содержание, %		
	1 (замазученный грунт)	2 (нефтешлам)	3 (замазученный грунт)
SiO ₂	31,61	31,90	28,47
Fe ₂ O ₃	7,39	6,44	7,63
Al ₂ O ₃	17,85	18,56	18,40
TiO ₂	0,13	< 0,03	0,11
CaO	9,02	11,47	10,36
MgO	11,47	10,50	10,04
Na ₂ O	12,53	0,01	10,60
K ₂ O	0,90	0,03	0,30
SrO	0,20	следы	0,22
P ₂ O ₅	0,11	0,01	0,12
V ₂ O ₅	0,01	< 0,01	0,01
MnO	следы	следы	следы
Cr ₂ O ₃	0,04	следы	0,03
CuO	0,01	следы	0,02
ZnO	0,04	следы	0,15
PbO	0,02	следы	0,01
CdO	следы	следы	следы
NiO	0,10	следы	0,10
Li ₂ O	следы	следы	следы
ППП	8,90	19,93	14,4

Заключение

Анализ замазученного грунта и нефтешлама показало содержание (особенно в пробе №1) значительного количества оксидов кремния, алюминия, кальция, железа, магния, натрия. В целом, в проанализированных пробах обнаруживается повышенное количество таких соединений микрокомпонентов хрома, стронция, ванадия, цинка, свинца и фосфора. Пробы замазученного грунта более насыщены перечисленными выше микроэлементами. Анализ органической фракции нефтешлама показал присутствие в отдельных пробах содержание значительного фенолов –5,8- 6,3 мг/дм³, которое хорошо согласуется данными в обнаруживших содержание фенольного гидроксила [10]. По составляющим компонентам нефтешлама вытекает целесообразность переработки их, которые будут являться элементами внедрения безотходной технологии и составной частью в нефтегазовом комплексе [11].

Список использованной литературы

1. Экологический Кодекс Республики Казахстан (с изменениями и дополнениями по состоянию на 25.06.2020 г).
2. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем: учебник / под ред. М.Ю. Доломатова, Э.Г. Теляшева. М.: Химия, 2002. 608 с.
3. Тонкопий М.С., Ишкулова Н.П., Анисимова Н.М., Сатбаева Г.С. Экология и устойчивое развитие. Алматы.: Экономика, 2011. 378 с.
4. Нефтешлам. Утилизация нефтешламов. URL: <https://ence.kz/oil-sludge/> (01.06.2020).
5. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Ресурсные и экологические особенности нефтегазового производства: учебное пособие. М.: Изд-во РУДН, 2007. 172 с.
6. Габбасова И.М., Абдрахманов Р.Ф. Изменение свойств почв и состава грунтовых вод при загрязнении нефтью и промышленными сточными водами в Мангистау // Почвоведение. 1997. №11. С. 1362-1372.
7. Джакиев К.Т., Салимгереев М.Ж., Садыков М.З., Югай М.В., Азмуханов Б.М. Современное состояние охраны окружающей среды в ОАО "Казахойл-Эмба" и пути ее решения // Нефтегазоносность Казахстана: труды I Между. конф. Алматы - Атырау, 2001. С. 47-49.
8. Дузбаев С.К., Куанышев А.Ш., Нуралиев Б.Б. Тектонически активные зоны и перспективы нефтегазоносного юга Прикаспийской впадины и ее обрамления // Нефть и газ. 2001. № 1. С. 3-11.
9. Жалмухамедова Ж.Д. Научные основы экологической оценки и составление экологического паспорта Мангистауской области / Отчет. Фонды Института космич. иссл. НАН РК. Алматы, 1992. 73 с.
10. Истлеуова М.Б., Дубинчин П.П., Надиров Н.К. Исследование техногенного радиоактивного загрязнения на нефтепромыслах // Нефть и газ. 2000. № 1. С. 100-104.
11. Ильин Б.В. К вопросу о разработке ПДК тяжелых металлов в почвах // Агрехимия. 1985. № 10. С. 94-101.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАЗЛИЧНОГО ПРАКТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б., Мейірова Г.И., **Кравцова В.Д.**

Казахстан, Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», e-mail: umerzak@mail.ru

Задачи, стоящие перед исследователями по созданию полимеров со специфическими свойствами, зачастую решаются физической, химической и химико-физической модификацией. Одним из основных результатов химической модификации является функционализация полимеров, позволяющая варьировать реакционную способность и свойства в широком диапазоне, тем самым определяя их целевое назначение [1,2]. При этом также решается проблема с расширением ассортимента и повышением качества конечных изделий из модифицированных полимерных соединений, увеличения их работоспособности и улучшения потребительских свойств.

В лаборатории синтеза полимеров (в настоящее время лаборатория синтеза и физикохимии полимеров) Института химических наук работы по модификации полимеров и композиционных материалов на их основе начаты под руководством академика НАН РК Б.А. Жубанова в начале 80-х годов прошлого столетия. Первые исследования относятся к разработке полифункциональных полимеров и мономеров на основе дикетодиангидридов. С использованием новой реакции синтезированы олигомерные ароматические дикетодиангидриды для получения полимерных пресс-изделий и композитов методом реакционного формования. На основе этих новых полимеров созданы высокопрочные композиционные материалы (стеклопластики, теплозащитные покрытия), пресс-изделия, устойчивые к термоокислительной деструкции, радиации, превосходящие промышленные полиимидные материалы. Были также разработаны способы получения высокопрочных теплопроводных металлонаполненных композитов с антифрикционными свойствами, токопроводящих материалов и др. [3]. Наряду с созданием композиционных материалов с уникальными техническими свойствами получили развитие работы в области медико-биологических полимеров, приведшие к разработке широкого ряда макромолекулярных терапевтических систем пролонгированного действия различного лечебного действия. Для создания полимерных производных применяемых в медицинской практике препаратов использовали физическую и химическую модификацией полимерных соединений [4]. Продолжая исследования в этом направлении, проведены целенаправленные работы по разработке перспективных методов синтеза эффективных полимерных форм биологически активных веществ (БАВ) для сельского хозяйства [5,6].

Впервые предложен метод нетравмирующей химической металлизации полиимидов, в том числе коммерческих пленок Kapton и Upilex, позволяющий получать металлическое покрытие (медь, кобальт, никель, серебро), прочно импрегнированное в поверхность полиимида, для создания термостойких пленочных изделий с тепло-, электропроводящими и оптическими свойствами [7,8]. Получены металлизированные полиимидные пленки на основе диангидридов пирромеллитовой, трициклодецетракарбоновой кислот и диаминодифенилоксида. С привлечением современных методов физико-химического анализа были изучены все последовательные стадии химической модификации полиимидов, оптимизированы условия получения полиимидных пленок ароматического, алициклического и карбонового строения и их модельных соединений, изучена структура металл-полимерных композитов и их основные свойства. Показано, что металлизированные пленки обладают высокой поверхностной проводимостью, приближенной к проводимости чистого металла, а также практически 100% отражением, т.е. металлизированные полиимидные пленки могут быть использованы в качестве легких прочных зеркал на термо- и радиационностойкой основе [9-12].

С начала 2000-х годов проводятся систематические исследования по модификации алициклических полиимидов различными неорганическими, органическими низко- и высокомолекулярными соединениями и получению композиционных материалов на их основе. Изучены особенности модификации алициклических полиимидов монтмориллонитом и полимерами – полиэтиленгликолем, полиэтилентерефталатом и полиакриламидом, новых смешанных арилалициклических полигетероциклов, пористых арилалициклических (со)полиимидов, гибридных полимерных систем [13].

В настоящей статье приведены результаты проведенных исследований по разработке полимерных форм БАВ, проявляющих регулирующие рост и развитие растений свойства, а также по созданию электропроводящих полимерных систем алициклических полиимидов и арилалициклических сополиимидов с различными формами полианилина.

Полимерные формы биологически активных соединений с рострегулирующей активностью

Одной из важных для Республики Казахстан проблем является борьба с деградацией земель (растительного покрова почвы, в том числе природных пастбищ), приводящей к опустыниванию. Большой частью это относится к аридным зонам со слабой устойчивостью к антропогенным нагрузкам, занимающим основную часть территории республики. В данное время процессу опустынивания подвержены 70% земель. Следует отметить, что пастбища на песчаных почвах при неправильном их использовании деградируют за 1–3 года и превращаются в пески, тогда как процесс естественного зарастания этих угодий кормовыми травами завершается через 15–20 лет.

Одним из основных методов решения этой проблемы является фитомелиорация, предусматривающего восстановление растительного покрова. Фитомелиоративные работы во многом зависят от влагообеспеченности, а также ветрового режима, почвы и биологических особенностей растительности. Поэтому фитомелиоративные мероприятия проводят с учетом местных климатических условий. Эффективность проводимых работ значительно повышается при использовании в фитомелиорации различных биологически активных веществ (БАВ), стимулирующих рост и развитие растений.

В ИХН им. А.Б. Бектурова разработаны фитоактивные полимеры пролонгированного действия, которые получают сочетанием низкомолекулярных БАВ – моно- и биспиперидолыс регулируемыми рост и развитие растений свойствами, также разработанных в ИХН, с полимерами, что приводит к существенному улучшению свойств БАВ, облегчает технологию их применения и устраняет некоторые недостатки, такие, как кратковременность действия и узкая область активизирующих доз. Они действуют в течение всего вегетационного периода, повышая устойчивость растений к неблагоприятным факторам [5,6]. В ходе этих исследований создан метод получения новых фитоактивных полимеров иммобилизацией различных моно- и биспиперидолов на сополимеры малеинового ангидрида. На основании квантово-химических расчетов установлена сравнительная активность изучаемых производных пиперидолов в реакции полиацилирования и показано, что иммобилизация пиперидиловых спиртов на сополимеры малеинового ангидрида протекает согласно бимолекулярной нуклеофильной каталитической реакции этерификации. Впервые изучена ковалентная иммобилизация β - и γ -изомеров 1,2,5-триметил-4-этинил-4-гидроксипиперидина и 1,4-бис-[(N-этоксипиперидил)-4-]бутадиин-1,3 на сополимеры малеинового ангидрида с акриловой кислотой и стиролом [6]. Разработан метод синтеза биоактивного полимера, содержащего два, взаимодополняющих друг друга, производных пиперидола: 1,2,5-триметил-4-диметилфосфонил-4-гидроксипиперидин ($ACA_{осн}$), больше влияющий на рост зеленой массы, и 1,4-бис-(1,2,5-триметил-4-гидроксипиперидил-4)бутадиин-1,3 ($AE_{осн}$) – усиливающий корнеобразование. Найдены оптимальные условия, позволяющие синтезировать полимеры с высокой степенью иммобилизации БАВ (80 – 98 мол %) [14].

Проведены лабораторные и полевые испытания их свойств, регулирующих рост и развитие растений [6]. Интересные результаты получены при полевых испытаниях, осуществленных в Мангистауской области (п. Сенек Каракиянского района, полевой участок 6,3 соток). Показано, что при применении полимерных препаратов (проявившие наибольшую активность при лабораторных испытаниях на аридных культурах) в данной области существенно улучшилось корнеобразование, увеличилась энергия прорастания и всхожесть семян житняка и саксаула (табл. 1). Выбор указанных растений связан с тем, что для закрепления подвижных барханных песков в данной местности используются такие пескоукрепляющие растения как саксаул, жузгун, житняки др. Известно, что семена дикорастущих растений быстро теряют всхожесть и не подлежат хранению. При полевых опытах посев производился семенами урожая текущего года, после обработки препаратами соответствующей концентрации в первой половине декабря месяца.

Таблица 1. Изучение влияния биостимуляторов на полевую всхожесть семян аридных культур

Культура	Полевая всхожесть семян, шт/1 погонный метр				
	контроль	ПАФ	в % к контролю	АКП	в % к контролю
Житняк	66	95	143,9	88	133,3
Саксаул	11	17	154,5	14	127,3

Однако, такая высокая полевая всхожесть семян не означает, что все всходы будут сохраняться до осени. В летний период значительный выпад (до 40 %) всходов происходит из-за засухи и конкурентной борьбы растений за жизненное пространство, влагу и питательные вещества. Теоретически к осени на посевах саксаула в живых могут остаться примерно по вариантам: контроль – 6, полимерный препарат ПАФ – 10, ГМ-1 – 8 растений. И этого количества достаточно для получения вполне развитых сеянцев саксаула (500 шт.).

Следует отметить, что осуществление одноразового полива в период острой нехватки влаги в почве (в июле месяце) намного улучшило бы приживаемость и сохранность всходов растений, и соответственно повысило бы и выход стандартных сеянцев с единицы площади.

В первой декаде декабря 2006 г. на полигоне был проведен посев семян нескольких аридных трав и саженцев кустарников, обработанных полимерными БАВ. На рисунке 2 приведены снимки участка полигона со всходами аридных трав и кустарников в мае 2007 г.



а



б

Рисунок 2. Снимки участков в местности Сенек, засеянных семенами аридных трав (а), аридными кустарниками (б), перед посадкой замоченных в растворе полимерных стимуляторов роста и развития растений

Таким образом, результаты закладки опытных площадок в исследуемой местности, предпосевная обработка семян биостимуляторами, фенологические наблюдения и учеты показали возможность выращивания аридных культур (саксаула и житняка) в условиях полупустыни Каракиянского района Мангистауской области, причем на наносных песчаных почвах. При этом полевая всхожесть семян житняка и саксаула повышаются на 44 и 54,5 % соответственно. Оптимальным сроком посева является первая декада декабря месяца. При проведении посевов в ранние периоды могут появиться всходы, которые гибнут от зимних морозов и ранневесенних заморозков.

Кроме того, проведены испытания разработанных стимуляторов роста и развития растений на картофеле. Лабораторными исследованиями выявлено, что наибольшую активность проявляет полимерные препараты АКП концентрации 0,001 мас % и ГМАТ-4 – 0,0001 мас %.

Найденную оптимальную концентрацию препарата в дальнейшем использовали в полевых условиях при изучении его влияния на рост, развитие и урожайность картофеля при предпосадочном замачивании клубней и при внекорневом опрыскивании растений картофеля во время вегетации (табл. 2). Повторность полевых опытов трёхкратная, площадь учётной делянки – 10,5 м², клубни перед посадкой замачивали в растворах с оптимальной дозой препаратов. Контрольные клубни замачивали в воде, эталоном служила янтарная кислота (0,002 мас %).

Внекорневое опрыскивание растений картофеля проводили на фазе цветения и повторно через 15 дней рано утром. Контрольные растения опрыскивали так же: два раза водой и раствором гиббериллиновой кислоты концентрации 0,0001 мас % (эталон).

Таблица 2. Действие полимерных ростстимуляторов на клубнеобразование при предпосевной обработке семян

Варианты опыта	Количество клубней на 1 куст										
	всего	из них		всего	из них			всего	из них		
		25-80 г	менее 25г		более 80 г	25-80 г	менее 25 г		более 80 г	25-80 г	менее 25 г
	28 июля			12 сентября			26 сентября				
Контроль	2,1	0	2,0	4,2	1,1	1,0	2,1	5,7	1,3	1,6	2,6
Янт.к-та 0,002%	2,7	0,2	2,5	4,8	1,5	1,0	2,3	6,0	1,8	1,5	2,7
ГМАТ-4 0,0001%	3,1	1,0	2,1	7,1	1,0	2,8	3,3	8,0	1,0	3,0	4,0
АКП 0,001%	3,4	1,6	1,8	5,6	1,2	3,5	0,9	7,0	1,6	4,0	1,4

Испытания показали положительное влияние полимеров ГМАТ-4 и АКП также на зеленую массу, рост массы клубней (увеличение в 3–4 раза), качество клубней (увеличивается содержание товарного и семенного картофеля, содержание витамина С и крахмала, уменьшается – нетоварного картофеля, сухого вещества). Так в таблице 3 приведены данные по динамике нарастания клубней.

Аналогичные результаты получены и при внекорневом опрыскивании картофеля в период вегетации.

Таким образом, в результате активизации жизнедеятельности у обработанных клубней увеличивается число проросших почек глазков клубней. Растения, выросшие из обработанных клубней, отличаются более активным ростом ботвы, благодаря чему повышается число и масса клубней, которые приводят к увеличению урожайности картофеля на 2,7 (ГМАТ-4) и 3,5 т/га (АКП). Двухразовое опрыскивание растения во время вегетации

также увеличивает урожайность клубней. При этом прибавка к урожаю картофеля, полученная от применения препаратов, составили для ГМАТ-4 1,20 т/га, АКП – 2,20 т/га. Сравнение полученных результатов показывает, что предпосевная обработка более эффективная, чем внескорневая. Кроме того, упрощается технология применения препаратов, экономится человеческий и машинный ресурс.

Сохранение всхожести семян растений, хранящихся в Генетическом банке, имеет первостепенное значение. Хозяйственное долголетие измеряется продолжительностью периода, в течение которого они сохраняют всхожесть на уровне кондиции, предусмотренных госстандартами (100–50 %), а биологическое долголетие, когда сохраняется способность к прорастанию хотя бы единичных семян (49–1 %).

Таблица 3. Динамика нарастания массы клубней при опрыскивании в период вегетации

Варианты опыта	Масса клубней, г на 1 куст											
	всего	из них			всего	из них			всего	из них		
		более 80г	25-80г	менее 80г		более 80г	25-80г	менее 80г		более 80г	25-80г	менее 80г
	на пятый день после опрыскивания				на десятый день после опрыскивания				на пятнадцатый день после опрыскивания			
Контроль (вода)	240,0	120,0	100,0	20,0	325,0	186,0	114,0	25,0	442,0	210,0	200,0	32,0
Гиббер. кислота 0,0001 %	251,0	128,5	97,5	25,0	355,0	191,0	132,0	32,0	486,0	224,0	236,5	25,5
ГМАТ-4 0,0001 %	255,0	127,0	98,0	30,0	381,0	165,0	180,5	35,0	494,0	225,0	242,0	27,0
АКП, 0,001 %	260,0	141,0	94,0	25,2	380,0	195,0	156,0	29,0	502,0	251,5	220,2	30,3

С учетом выявленных оптимальных концентраций синтезированных в ИХН полимеров были поставлены лабораторные опыты с целью выявления их воздействия на возрастание семян люцерны, долгого хранения, в сравнении с низкомолекулярными БАВ. Для исследования были взяты семена люцерны Семиреченской местной из Меркенского района Жамбылской области урожая 1965–1968 годов (хранящиеся в генофонде РК).

Проведенными испытаниями показана более высокая активность у полимерных форм. При воздействии сополимера стирола и моноэфира малеиновой кислоты с 1-аллил-4-диметилфосфонил-4-оксипиперидил-4 (БГ), энергия прорастания семян превысила контроль на 83,3%, а всхожесть – на 78,6%. Немного меньше значение показателей у сополимера стирола и моноэфира малеиновой кислоты с 1,4-бис[(2-этоксиэтил)-4-оксипиперидил-4]бутадином-1,3 (ГМ-2), соответственно 66,7 и 64,3 %. Самая высокая эффективность действия среди изученных полимерных стимуляторов роста зафиксирована у сополимера стирола и моноэфира малеиновой кислоты с 1,4-бис (-1,2,5-триметил-4-оксипиперидил-4) бутадином-1,3 (АКП). Энергия прорастания в этом случае по сравнению с контрольным вариантом увеличилась в 2,2 раза, а всхожесть семян в 2,1 раза. Это имеет большое научно-практическое значение при восстановлении всхожести особо ценных сортообразцов, хранимых в генохранилищах [15].

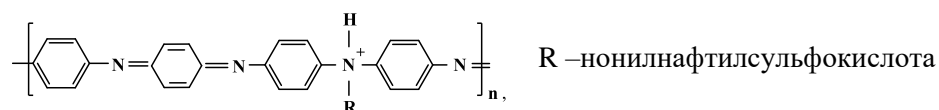
В заключении можно отметить, что разработанные в ИХН полимерные фитопрепараты существенно повышают энергию прорастания и всхожесть семян аридных и кормовых трав,

картофеля, овощей. Особенно важна их роль в восстановлении жизнеспособности семян, хранящихся в генофонде растительных ресурсов РК

Создание электропроводящих полимерных систем на основе полианилина и полиимидов

В последние годы интенсивно проводятся работы по созданию новых электропроводящих полимеров (ЭПП) и различных композиций на их основе с карбо- и гетероцепными полимерами, в результате чего области практического применения таких полимеров все более расширяются. Актуальность указанных исследований обусловлена необходимостью решения двух задач – разработкой эффективных способов модификации известных электропроводящих полимеров, считающихся перспективными для создания так называемых «интеллектуальных» систем и обладающих не только электронно-регулируемыми свойствами, но и способностью поглощать электромагнитное излучение в разных областях спектра, высокой диффузионной селективностью и другими важными особенностями, преодоление недостатков, связанных с их хрупкостью, низкой прочностью, крайне ограниченной растворимостью и модификация известных термостойких полимеров и новых полимерных композиций, смешанных полиимидов с целью придания им электропроводящих и других свойств, определяемых полисопряжением.

На первом этапе проведены работы по электропроводящим композициям из полиимида (ПИ) на основе алициклического диангида трициклодецентетракарбоновой кислоты (АБ) и 4,4'-оксидианилина (ОДА) с полианилином, который вводился в полимер в небольшом количестве – до 2,5 мас.%. Было показано, что уже при таком незначительном количестве ЭПП новая полимерная композиция характеризовалась удельным объемным сопротивлением на несколько порядков ниже по сравнению с исходным алициклическим полиимидом [16]. Исходя из актуальности работ в данной области и практической значимости новых электроактивных систем, нами в последние годы были расширены эти исследования и разработаны новые электропроводящие полимерные системы с использованием алициклических фтор- и алкилсодержащих полиимидов, а также арилалициклических сополиимидов (СПИ) и полианилина (ПАН) или его допированной нонилнафтилсульфокислотой формы (ПАН/ННСК), а также наноконкомпозиты, включающие оксиды титана и олова (ПАН/TiO₂, ПАН/SnO₂) [17-19]. Полианилин, допированный нонилнафтилсульфокислотой, можно представить следующей общей формулой:



При допировании ПАН, изменяются его электрические характеристики. К примеру, объемная проводимость допированной формы полианилина с размером частиц 70–130 нм была равна $2 \cdot 10^{-2}$, недопированной – $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В таблице 4 приведена электропроводность композиций на основе полиимида из мономера АБ с двумя электропроводящими компонентами – ПАН и ПАН/ННСК, полученных диспергированием электропроводящих компонентов в растворах полимера ПИАБ.

Имеющиеся в литературе данные о способности ЭПП ускорять некоторые химические, электрохимические и другие процессы [20-22] подтверждены при проведении синтеза алициклического полиимида в их присутствии. Продолжительность образования ПИАБ с более высокими значениями приведенной вязкости ($\eta_{пр}$), равными 0,88 (ПАН) и 1,20 (ПАН/ННСК) дл/г, сокращается на 30 и 50 мин, соответственно, по сравнению с

проведением реакции в отсутствие добавок каких-либо соединений. В условиях синтеза – температура 120°C, растворитель диметилацетамид (ДМАА) оптимальная концентрация ПАН/ННСК составляет 3,0, ПАН–5,0 мас. %.

Полимер, синтезированный в присутствии каталитических количеств ПАН и ПАН/ННСК, обладает пленкообразующими свойствами, прочность на разрыв пленок толщиной 45–55 мкм составляет 100–120 МПа. Аналогичные результаты получены для фтор- и метилсодержащих полиимидов: фторсодержащий полимер был получен со значениями $\eta_{пр}$, 0,95 (ПАН) и 1,30 (ПАН/ННСК) дл/г, а метилсодержащий ПИ – 0,78 и 1,05 дл/г, соответственно. В присутствии ПАН/ННСК сополиимиды на основе АБ с ароматическими диангидами дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО) и бензофенонтетракарбоновой (БЗФ) кислот (соотношение АБ:ДФО(БЗФ) = 80:20 мол. %) получены с вязкостью 1,25–1,30 дл/г, электропроводность пленочных образцов была равна $(2,8–3,3) \cdot 10^{-4}$ См/см.

Таблица 4. Электропроводность композиций на основе алициклического полиимида и электропроводящих полимеров [17]

Полимер	Концентрация, мас. %	σ , См/см
ПАН/ННСК	0	–
	1,0	$7,4 \cdot 10^{-5}$
	2,0	$9,2 \cdot 10^{-5}$
	5,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	10,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
	15,0	$2,6 \cdot 10^{-2}$
	20,0	$7,1 \cdot 10^{-1}$
ПАН	1,0	$4,4 \cdot 10^{-7}$
	2,0	–
	5,0	$6,1 \cdot 10^{-6}$
	10,0	–
	15,0	$8,2 \cdot 10^{-3}$
	20,0	$9,3 \cdot 10^{-2}$

Модификация (со)полиимидов была проведена также композитами ПАН с оксидами титана и олова с размерами частиц 30–50 нм и проводимостью 0,05 и 0,06 См/см. Все электропроводящие соединения – ПАН, ПАН/ННСК, ПАН/ПАН/TiO₂ и ПАН/SnO₂ были предоставлены Ереванским научно-исследовательским институтом оптико-физических измерений (д.х.н., проф. Матнишян А.А.). Полимерные композиции на основе алициклического полиимида, сополиимидов из АБ+БЗФ(ДФО) с ОДА и нанокompозитов полианилина с оксидами металлов получали двумя способами: 1) каталитической поликонденсацией диангида АБ, смеси диангидридов АБ+БЗФ и АБ+ДФО (при соотношении 80:20 мол. %) с ОДА в ДМАА в присутствии нанокompозитов ПАН/TiO₂ и ПАН/SnO₂ в количестве до 6–6,5 мас. % при температуре 120°C; 2) смешиванием нанокompозитов с растворами (со)полиимидов. Из растворов полимеров на стеклянных подложках формировали пленки, которые высушивали в вакуум-сушильном шкафу при 200°C в течение 30 мин.

Были получены три серии композиционных пленок: 1 – образцы со слоем полианилина, образовавшемся на поверхности полиимидных пленок в результате полимеризации анилина *in situ*; 2 – пленки из растворов полиимидов, полученных каталитической поликонденсацией в присутствии ПАН/ННСК и нанокompозитов ПАН/TiO₂ и ПАН/SnO₂; 3 – пленочные образцы, полученные при дополнительном добавлении этих композитов в растворы

полиимида. Во втором и третьем случае решали две задачи – оценивали влияние этих компонентов на ход реакции образования полиимида и его свойства.

При изменении условий проведения реакции полимеризации анилина *in situ* на поверхности ПИ-пленки, в частности температурного режима, покрытие из электропроводящего полимера формировалось разной толщины, при этом можно было ускорить или замедлить процесс образования этого покрытия, что позволяло регулировать количество ЭПП в композиции. Проведенными исследованиями зависимости накопления ПАН в пленке ПИ_{АБ} от продолжительности проведения процесса при разных температурах установлено, что с большей скоростью накопление полианилина протекает при 45°C и общее количество ПАН в композиции достигает 12,2 мас.%. Кроме того, если при температурах 25 и 35 °C в начальный период реакции имеется незначительный индукционный период, то при 45°C он отсутствует.

На рисунке 2 приведены СЭМ и АСМ для полиимида на основе АБ и ОДА, показывающий наличие пор в полиимиде. В процессе образования ПАН существенно меняется микроструктура полимерной матрицы, что подтверждается рисунком 3, из которого следует, что в исходном полиимиде, имеющем нанопористый характер (рис. 3, а), в ходе реакции происходит постепенное заполнение пор с образованием слоев ЭПП на поверхности пленок. Из данного рисунка также видно, что пленки из синтезированного в ДМАА полиимида имеют более пористый характер по сравнению с полиимидом, полученным в метилпирролидоне (МП).

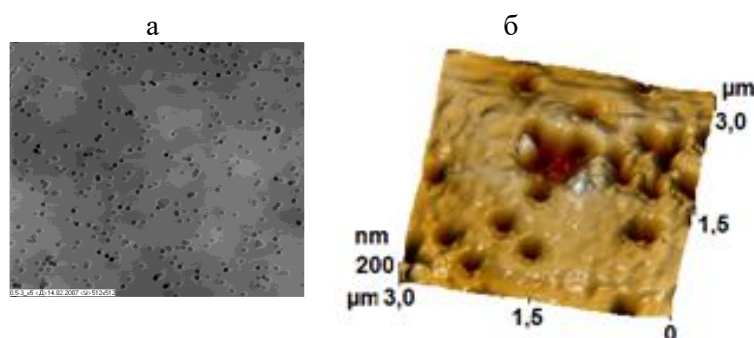


Рисунок 2. Изображения СЭМ (а) и АСМ (б) участков поверхности полиимидной пленки толщиной 25 мкм

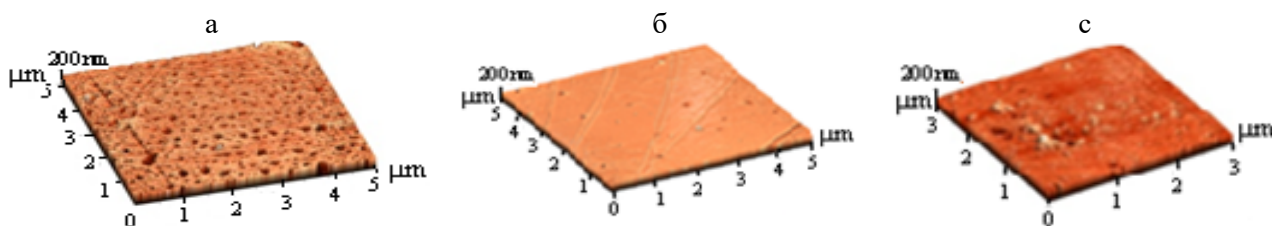


Рисунок 3. АСМ-изображения поверхности пленок ПИ, синтезированного в ДМАА (а) и МП (б), и микроструктуры поверхности пленки, сформованной из раствора в МП, с продолжительностью полимеризации анилина *in situ* 60 мин

В работе [18] сообщалось, что поры алициклического полиимида имеют сквозной характер, это позволило авторам статьи [23] получить нановолокна цинка, размер и распределение которых повторяет морфологию пор исходного полиимида (рис. 4). Методом гальванического электрохимического осаждения (восстановления) ионов цинка внутри поверхности пленочного материала были получены образцы пористых полиимидных

покрытий на поверхности цинковой пластины, наполненных в порах восстановленным цинком. На рисунке 4 показано, что после щелочного вытравливания с поверхности пластины полиимидной пленки остаются сформированные в порах полимерной матрицы нановолокна металла.

Размер и распределение нановолокон повторяет морфологию сквозных пор в исходном полиимидном покрытии. При использовании пленочных образцов из полиимида, синтезированного в ДМАА, образуются композиции с большим количеством ЭПП. Известно, что пористый характер полимерных пленок и проведение полимеризации *in situ* способствует образованию полимерных композиций с более высокими значениями электропроводности и механических характеристик по сравнению с образцами, получаемыми методом простого смешивания исходных компонентов [17,18].

Изучена электропроводность образцов пленок, полученных полимеризацией анилина в полиимидной матрице при 45°C. Проведен сравнительный анализ полученных при этом результатов со значениями электропроводности композиций, полученных ранее [17] смешиванием растворов, предварительно синтезированных полиимида и полианилина. Выявлено, что композиции, полученные первым способом и содержащие 12,2 мас.% ПАН, характеризуются электропроводностью $4,3 \cdot 10^{-2}$ См/см, а содержащие 11,2% – $5,0 \cdot 10^{-4}$ См/см. При смешении компонентов значения электропроводности пленки, включающей 15 и 20 мас.% ПАН составляют $8,2 \cdot 10^{-3}$ и $9,3 \cdot 10^{-2}$ См/см, соответственно. Следовательно, общее значение электропроводности зависит не только от толщины слоев ЭПП, но и от количества полианилина, образовавшегося в порах. Для СПИ на основе 4,4'-оксидаанилина с АБ:ДФО и АБ:БЗФ (соотношение 80:20 мол. %) получены аналогичные значения: наибольшее количество полианилина при его полимеризации на поверхности пленки достигало 12,0–12,4 мас. %, при смешивании компонентов – 18,8–19,1 мас. %, проводимость при этом практически не отличалась от значений этого параметра для гомополиимида на основе АБ и ОДА.

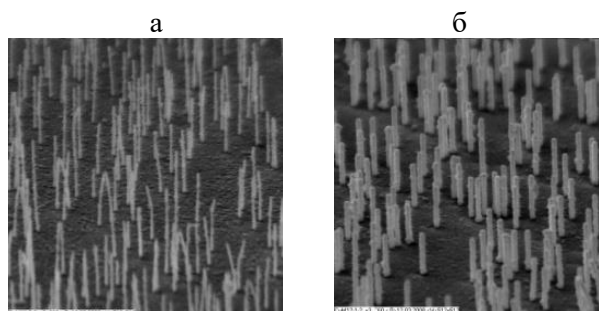


Рисунок 4. СЭМ изображения участков цинковой пластины после вытравливания ПИ с поверхности щелочным раствором для различного диаметра исходных пор в полимерном покрытии: а – 20, б – 50 нм

Были изучены механические свойства новых пленочных материалов, которые наряду с электропроводностью определяют перспективность их практического применения. Эти показатели приведены в таблице 5, из которой видно, что при небольших количествах ПАН, до 6,5 мас.%, прочность пленок по сравнению с исходным полиимидом незначительно повышается.

Таблица 5. Физико-механические свойства композиционных пленок на основе (со)полиимидов с ПАН [18]

Композиции		Физико-механические свойства		
полимеризация <i>in situ</i>	ПАН, мас. %	прочность на разрыв, МПа	удлинение, %	модуль упругости, МПа
ПИ _{АБ}	0	145	32	4200
	6,5	160	28	4310
	11,2	155	25	4390
	12,2	147	23	4470
СПИ _{АБ+ДФО}	12,4	165	30	4120
СПИ _{АБ+БЗФ}	12,0	160	32	4080

Наблюдаемый эффект может быть обусловлен структурированием цепей полиимида каркасом полианилина, который по данным [24–26] сшивается в области температур 160–200 °С. С целью удаления остаточного растворителя проводится дополнительная термообработка пленок при температуре 200 °С, при которой возможны такие реакции. Влияние жесткости полианилинового каркаса проявляется в небольшом увеличении модуля упругости и снижении эластичности, что также видно из этой таблицы. С увеличением количества ПАН до 12,2 мас.% прочностные характеристики композиции приближаются к параметрам полиимидной подложки, а прочность композиций из СПИ при равном содержании ПАН выше. Приведенные в этой таблице физико-механические характеристики пленок выше по сравнению с пленками, полученными при механическом смешивании компонентов.

Определенный интерес для многих областей техники, медицины, мембранных технологий представляют полиимидные пленки, модифицированные компонентами, содержащими электропроводящие полимеры, к которым относятся нанокompозиты полианилина с оксидами титана и олова. В работах [22,27] отмечается, что такие гибридные материалы обладают не только электропроводящими свойствами, но и повышенной каталитической активностью. Считается, что поведение композитов в этом случае обусловлено электрокаталитическими свойствами самих ЭПП, усиливающимися активностью оксидов титана и олова [27,28]. С учетом этого представляло интерес проверить эффективность нанокompозитов при образовании полиимидов. Ход поликонденсационного процесса контролировали по изменению значений приведенной вязкости 0,5% растворов в ДМАА. На рисунке 5 (а) приведена зависимость $\eta_{пр}$ от продолжительности при получении ПИ в присутствии ПАН/TiO₂ и ПАН/SnO₂ (кривые 1,2) и в отсутствие этих компонентов (кривая 3).

Установлено, что, как и в случае ПАН и ПАН/ННСК, при проведении синтеза полиимида в присутствии нанокompозитов образование полиимида завершается быстрее, в случае ПАН/TiO₂ на 40 мин, ПАН/SnO₂ – на 1 ч по сравнению с образованием полиимида в их отсутствие. Наибольшие значения $\eta_{пр}$ составляли 1,12 и 1,34 длг⁻¹. Было установлено, что в условиях синтеза более активным является нанокompозит ПАН/SnO₂. Это связано, по-видимому, с разной доступностью реакционных центров из-за различных механизмов образования этих нанокompозитов.

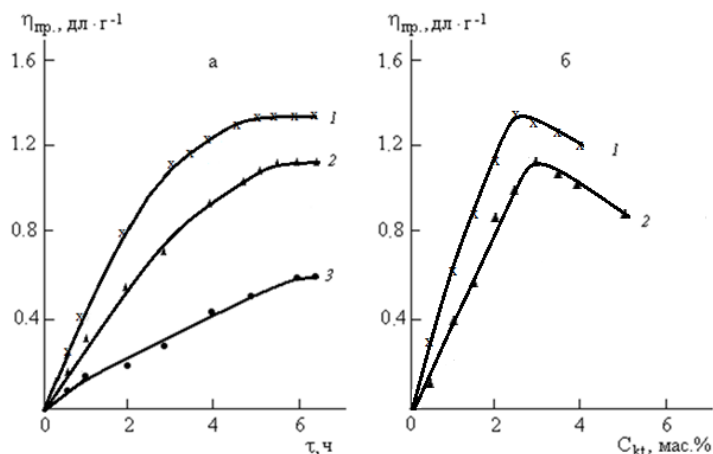


Рисунок 5. Зависимость $\eta_{пр}$ 0,5 % раствора от продолжительности синтеза ПИ_{АБ} (а) и концентрации электропроводящих полимеров (б): 1 – ПАН/SnO₂, 2 – ПАН/TiO₂, 3 – в их отсутствие (растворитель ДМАА, температура 120±5 °С)

В работе [29] высказано предположение о том, что при образовании композита полианилина с SnO₂ происходит адсорбция ЭПП на поверхности частиц неорганического наполнителя, в основном за счет электростатических сил. В случае TiO₂ в большей степени проявляется адгезия, которая сопровождается образованием химической связи полимера с оксидом за счет ярко выраженной особенности этого металла к образованию устойчивых соединений. Эта особенность, вероятно, приводит к снижению активности некоторых каталитических центров TiO₂ по сравнению с оксидом олова. В условиях синтеза оптимальная концентрация оловосодержащего композита составляет 2,5, титансодержащего – 3,0 мас.%. СПИ на основе АБ с ДФО и БЗФ в присутствии Sn и Ti-содержащих нанокомпозитов получены с наибольшими значениями $\eta_{пр}$, равными 1,20 и 1,35 дл/г, также при содержании нанокомпозитов 2,5–3,0 мас.%. Режимы проведения синтеза СПИ и режимы формирования пленок из новых композиций аналогичны получению гомополиимида на основе АБ и 4,4'-ОДА и пленок из этого полимера.

Полимеры, синтезированные в присутствии Sn и Ti-содержащих нанокомпозитов, обладают хорошими пленкообразующими свойствами и физико-механическими характеристиками: прочность на разрыв пленок толщиной 45–50 мк достигает 130–140 МПа, удлинение 23–25 %, что на 30–40 МПа и 5–7 % соответственно выше аналогичных характеристик образцов, полученных в отсутствие катализаторов. Средние значения электропроводности пленок от $5,5 \cdot 10^{-6}$ до $9,2 \cdot 10^{-6}$ См/см. С более высокой проводимостью пленочные образцы можно получить за счет введения в синтезированный предыдущим способом полиимид дополнительного количества нанокомпозитов с таким расчетом, чтобы их общее количество не превышало 15 %. При большей концентрации этих компонентов пленки становятся хрупкими. Прочностные свойства композиционных пленок с дополнительно введенными нанокомпозитами представлены в таблице 6. Об электропроводности композиционных систем, полученных смешиванием нанокомпозитов с растворами (со)полиимидов, можно судить по данным таблицы 7. В этой же таблице для сравнения приведены свойства сополиимидов на основе фтор- и алкилсодержащих диангидридов с ДФО и 4,4'-ОДА (соотношение диангидридов 80:20 мол.%) с ПАН/SnO₂. Из таблицы 7 видно, что максимальные значения, равные $(4,5–5,4) \cdot 10^{-3}$ См/см, достигаются при 15 мас.% электропроводящих компонентов. Это на порядок выше по сравнению с описанными ранее [17] композициями ПИ/ПАН.

Таблица 6. Физико-механические свойства композиционных пленок

Полимер	Концентрация ЭПП, мас. %	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %
ПИ _{АБ} +ПАН/TiO ₂	3	140	15–17
	5	112	10–12
	10	97	8
	15	75	4–6
ПИ _{АБ} +ПАН/SnO ₂	3	155	18
	5	130	14
	10	115	7–9
	15	85	5–7
СПИ _{АБ} +ДФО+ПАН/SnO ₂	3	145	12–14
СПИ _{АБ} +БЗФ+ПАН/SnO ₂	3	150	13–15

Значения электропроводности (табл. 7) практически совпадают с данными для ПИ на основе АБ и 4,4'-ОДА. То же самое характерно и для механических свойств новых композиций. Композиционные пленки полиимида с ПАН/TiO₂ и ПАН/SnO₂ с хорошими механическими свойствами с использованием метода полимеризации *in situ* не удалось получить. При проведении эксперимента формировались образцы с неравномерными значениями этих параметров. Причиной этого является, вероятно, применение для получения нанокompозитов сложной по составу смеси компонентов, которые могли реагировать предпочтительно между собой, в результате чего в поры попадала их незначительная часть. Температурные характеристики пленок из новых композиций при прогревании их на воздухе близки (со)полиимидам, модифицированным полианилином. Небольшие отличия можно отметить для начальных этапов разложения. Эти полимерные системы 5 и 10 % массы теряют при температурах $\approx 240^\circ\text{C}$, что может быть обусловлено выделением адсорбированной воды и остаточных количеств растворителя, которые могут оставаться в порах. Потери 25 и 50 % массы фиксируются практически при тех же температурах, что и для исходного полиимида.

Таблица 7. Электропроводность композиций, содержащих оксиды титана и олова

Полимер	Концентрация модификатора, мас. %	Электропроводность, См/см	
		ПАН/TiO ₂	ПАН/SnO ₂
ПИ _{АФБ}	1	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$
	5	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
	10	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$
	15	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
СПИ _{АБ} +ДФО	15	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
СПИ _{АБ} +БЗФ	15	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
СПИ _{АФБ} +ДФО	15	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
СПИ _{АТ} +ДФО	15	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, на основе алициклических полиимидов, арилалициклических сополиимидов на основе АБ, АФБ и АТ с БЗФ и ДФО, в результате совмещения с

полианилином, его допированной нонилнафтилсульфоокислотой формой, а также нанокомпозитами ПАН с оксидами титана и олова получены новые полимерные композиции с электропроводящими свойствами. Показано, что большей проводимостью обладают композиции, полученные методом «полимеризации *in situ*». Для таких композиций характерны и более высокие механические показатели, находящиеся на уровне исходных полимерных матриц. Получены новые данные о процессе матричной полимеризации анилина на (со)полиимидных подложках и каталитическом влиянии олово- и титансодержащих композитов полианилина на процесс получения полимеров в условиях одностадийной поликонденсации.

Новые электропроводящие композиции, совмещающие свойства термостойкого полимера и электропроводящих компонентов являются перспективными материалами для получения антикоррозионных и антистатических покрытий, создания различного рода сенсоров, каталитических систем и др.

Список использованной литературы

1. Кочнев А.М. Модификация полимеров. Казань, 2002. 379 с.
2. Кочнев А.М., Галибеев С.С. Модификация структуры и свойств полимеров // Хим. и хим.технол. 2003. Т. 46, вып. 3.С. 3-10.
3. 60 лет. Ордена Трудового Красного знамени Институт химических наук им. А.Б. Бектурова – истоки, этапы развития и достижения. Алматы, 2005. С. 79-83.
4. Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Исаков Р.М. Полимерные материалы с лечебным действием. Алматы: Комплекс, 2000. 220 с.
5. Жубанов Б.А., Мейирова Г., Бойко Г.И. Полимерные рострегуляторы растений. Алматы, 2007. 100 с.
6. Мейирова Г., Умерзакова М.Б., Жубанов Б.А. Полимерные формы биологически активных соединений. Алматы, 2011. 241 с.
7. Предпат. 13672 РК. Бюл. 2003. № 11.
8. Предпат. 13815 РК. Бюл. 2003. № 12.
9. Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N. et.al. Novel Polymer Composites on the Basis of Arylalicyclic Polyimide Biends. I. Polyimide/Polycarbonate & Polyimide/Polysulphone Biends // Eurasian Chemtech. J. 2004. Vol. 6, № 1. P. 7-10.
10. Кудайкулова С. Новые отражающие материалы на основе полиимидов // Изв. НАН РК. Сер.физ. 2001. № 6 (Спец.выпуск). С. 16.
11. Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N. et.al. Novel polymer composites on the basis of arylalicyclic polyimides blends. II. Polyimide/Polyethyleneterephthalate blend // Eur. Chem.-Technol. J., 2004, V. 6, № 1, P. 11-16.
12. Kudaikulova S.K., Iskakov R., Vecherkina E. et.al. New metalized polyimide films structure and physical properties // Open Chem.Engineering J. 2008. Vol. 2. P. 66-72.
13. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б. Модификация алициклических полиимидов. Алматы, 2019. 222 с.
14. Жубанов Б.А., Мейирова Г., Умерзакова М.Б. и др. Получение фитоактивных полимеров на основе моно- и биспиперидолов с ростстимулирующими свойствами // Журн. прикл. хим. 2007. Т. 79, вып. 11 .С. 1896-1899.
15. Исмаилов Б., Мейирова Г., Касымбекова Д., Умерзакова М., Жубанов Б. Исследование влияния полимерных ростстимуляторов на всхожесть элитных семян, хранящихся в генофонде кормовых растений // Промышленность Казахстана. 2007. № 2 (41). С. 60-61.
16. Батырбеков Е.О., Исаков Р.М., Кравцова В.Д. и др. Функциональные полимеры и материалы. Алматы: ТОО Print-S, 2009. 320 с.
17. Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Iskakov R.M. et.al. Polymeric Composites based on Alicyclic Polyimide and Polyaniline // Rus. J. of Appl. Chem. 2008. Vol. 81, No 12. P. 2151-2154.

18. Zhubanov B.A., Matnishyan A.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M. Composites Based on Doped Polyaniline and Polyimide with Tricyclodecene Structures in the Backbone // *Rus. J. of Appl. Chem.* 2011. Vol. 84, No. 11. P. 1931-1935.
19. Жубанов Б.А., Матнишян А.А., Умерзакова М.Б. и др. Некоторые свойства пленочных композиций на основе полианилина и алициклического полиимида // *Хим. журн. Казахстана.* 2012. № 2. С. 151-165.
20. Tsai M.-H., Liu S.-J., Chiang P.-C. Synthesis and characteristics of polyimide/titania nano hybrid films // *Thin solid films.* 2006. Vol. 515. P. 1126-1131.
21. Юдин В.Е., Светличный В.М. Влияние структуры и формы наночастиц наполнителя на физические свойства полиимидных композитов // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2009. Т. 53, № 4. С. 75-85.
22. Жигоцкий А.Г., Загорный М.Н., Рагуля А.В. и др. Фотокаталитические свойства нанокompозитов на основе полианилина и диоксида титана // *Наноструктурное материаловедение.* 2009. № 3. С. 86-92.
23. Курбатов А.П. Определение скорости коррозии и толщины пленок на литии в электролитах химических источников тока // *Вестник КазНУ. Сер. хим.* 2009. Т. 56, №4. С. 114-118.
24. Khalid M., Mohammad F. Preparation, electrical properties and thermal stability of conductive polyaniline:nylon-6,6 composite films // *EXPRESS Polymer Letters.* 2007. Vol. 1, No 11. P. 711-716.
25. Розова Е.Ю., Курьиндин И.С., Боброва Н.В., Ельяшевич Г.К. Новые многослойные электроактивные полимерные композиционные системы // *Высокомолек. соед.* 2004. Т. 46Б, № 5. С. 923-927.
26. Kuryndin I., Mokreva P., Terlemezyan T. et. al. Electrophysical properties and thermal-deformation stability of composites containing polyaniline layers deposited on porous polyethylene films // *Rus. J. of Appl. Chem.* 2005. Vol. 78, No 3. P. 478-483.
27. Dutta K., De S.K. Optical and nonlinear electrical properties of SnO₂-polyaniline nanocomposites // *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 4967-4971.
28. Zang X., Yan G., Ding H., Shan Y. Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled sulfonated polyaniline/TiO₂ nanocomposite ultrathin films // *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 102. P. 249-254.
29. Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.A., Abagyan G.V. et.al. Synthesis and study of polyaniline nanocomposite with metal oxides // *Physics of the Solid State.* 2011. Vol. 53, No 8. P. 1727-1731.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ КОКСОВОЙ МЕЛОЧИ УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ШУБАРКОЛЬ»

Умирбекова Ж.Т., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В.

*Казахстан, г. Алматы, НАО «Казахский национальный университета им. аль-Фараби»,
Центр физико-химических методов исследования и анализа
e-mail: janna_umirbekova@mail.ru*

Гранулированные активные угли широко применяются в системах очистки газов, воды и жидкостей, а также в средствах защиты органов дыхания. Важнейшим сырьем, используемым для получения активного угля, являются: древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф, торфяной кокс, некоторые каменные и бурые угли, а также полукокс бурых углей [1-3]. При получении углей для противогазов и других углей специального назначения, которые должны обладать высокими прочностными свойствами и большим объемом тонких пор, используется скорлупа кокосового ореха и бурые или каменные угли [4-7]. В США широко используются лигнитовые угли, а также нефтехимические продукты [8]. При получении активных углей свойства их можно регулировать выбором соответствующего сырья, метода активирования, изменением продолжительности и условий активирования; при этом на определенные свойства может влиять целый ряд условий. Важными факторами, позволяющими сделать правильный выбор активных углей для определенных целей, являются гранулометрический состав, площадь внутренней поверхности (объема пор), распределение пор по размерам, природа и содержание примесей. Число и распределение размеров пор зависят, в частности, от природы сырья, вида и условий процесса активирования. Важное значение для активности угля имеют микропоры; диаметры этих пор (до 2 нм) соизмеримы с размерами адсорбирующихся молекул. Микропоры обеспечивают развитие основной части внутренней поверхности активного угля. Кроме них в угле присутствуют переходные (мезо-) поры с диаметрами 2—50 нм и более крупные макропоры.

Технология производства гранулированных активных углей включает, кроме основных стадий термообработки и активации, процессы подготовки пастообразной массы из коксового порошка и связующего, далее гранулирование получаемой угольно-смоляной композиции. Свойства получаемых гранул и параметры процесса грануляции в значительной степени определяются характеристиками и составом сырьевых компонентов. К их достоинствам следует отнести стабильную форму, механическую прочность и возможность использования в циклических процессах с движущимся слоем [9, 10].

Перспективным сырьем для получения гранулированных активных углей может служить некондиционная коксовая мелочь, которая образуется в качестве отходов в технологическом процессе получения кокса.

Материалы и методы. В данной работе для получения гранулированных активных углей (АГУ-Ш) были взяты коксовая мелочь АО «Шубарколь Комир» — фракций 0-10 мм. Завод по производству спецкокса при АО «Шубарколь Комир», был открыт в 2005 г. в целях импортозамещения кокса, получаемого из России и Китая, решением Евразийской промышленной корпорации (ERG) [11]. Известно, что при производстве кокса на одну тонну выделяется 10-12 % некондиционной коксовой мелочи, а удельные выбросы собственно коксовой пыли варьируются в пределах 7-8 % на тонну кокса [12, 13]. Таким образом, разработка технологии получения активированного угля из некондиционной коксовой мелочи является одним из путей решения проблемы, как утилизации отходов при производстве кокса, с одной стороны, и перспективным сырьем для производства гранулированных активированных углей, с другой стороны.

В качестве связующего материала были использованы смеси каменноугольной (КУС), древесной смолы (ЛХС), а также кубовые остатки пиролиза рисовой шелухи (КОП).

Каменноугольная смола является продуктом конденсации при производстве кокса из угля Шубаркольского месторождения. Выход каменноугольной смолы в среднем составляет 10-14% от выхода на сухую массу. Лесохимическая смола представляет собой продукт конденсации при производстве древесных углей.

Массовая доля кокса в связующем определялся в соответствии с ГОСТ 22989-78 на связующее для производства гранулированных активных углей. «Кокс» представляет собой остаток, образовавшийся после выпаривания и термической деструкции связующего (смолы или смеси смол) при 850 °С в течение 10 мин.

Процесс получения гранулированных активных углей в лабораторных условиях проводили по ниже следующей технологической схеме: коксовую мелочь, фракции 0 – 4,0 мм сушили при температуре 90-100 °С до воздушно-сухого состояния, далее измельчали в шаровой мельнице, до фракции минус 0,10 мм. Высоковязкую смолу (древесная смола или кубовые остатки пиролиза) расплавляли при температуре 80 ± 5 °С, отбиралась навеска в ёмкость к ней добавляли каменноугольную смолу, перемешивали в течении 10 мин до равномерного распределения фракций, температура смеси поддерживалась в интервале 70 - 80 °С в водяной бане. Далее к приготовленной смеси добавляли коксовую пыль, к образующейся пастообразной смеси в качестве пластификатора добавляли расчетное количество щелочи (KOH) для получения более пластичной и однородной текстуры. Угольно-смоляную пасту перемешивали при температуре 65-75 °С, до полного перераспределения компонентов. Полученную смесь формовали обогреваемым экструдером через фильеру диаметром 2-3 мм, при этом температура смеси поддерживалась на уровне 65-75 °С. Полученные гранулы сушили при температуре 90 °С в течение часа до полного удаления влаги. Следующей операцией была стадия карбонизации, для получения «углеродного скелета». Карбонизацию проводили при температуре 550-600 °С в токе аргона в течение 30 минут. При этом скорость нагрева до выхода на заданную температуру составляет 5 °С/мин. Активацию полученных гранул проводили острым водяным паром, при температуре 850 °С, из расчета 4 кг пара на 1 кг сорбента.

Определение физико-химических характеристик полученных гранул проводилось следующими методами:

- массовая доля золы, ГОСТ 12596-67;
- адсорбционная активность по йоду, ГОСТ 6217-74
- прочность, ГОСТ 6217-74;
- суммарный объём пор по воде, ГОСТ 17219-71.

Выводы. Визуально коксовая мелочь представляет собой твердое вещество, имеет серовато-черный цвет и характерный специфический запах. Качественные характеристики исходной коксовой мелочи приведены в таблицах 1 и 2. Из таблиц следует, что кокс богат углеродом, его содержание составляет 80,5 %, и характеризуется незначительным содержанием серы и низкой зольностью [14]. Адсорбционная емкость по йоду исходного кокса равна 5,75%.

Таблица 1. Элементный состав кокса

Элемент	C	H	S	N	Не идентифицированные элементы
Содержание, %	80,5	4,0	0,1	не обн.	15,4

Таблица 2. Физико-химические показатели коксовой мелочи

Показатель	Значения
Адсорбционная активность по йоду, %	5,75
Массовая доля золы, %	6,61
Массовая доля влаги, %	22,24
Массовая доля летучих веществ, %	9,98
Массовая доля нелетучего углерода, %	61,17

По требованиям, предъявляемым к связующим для производства гранулированных активных углей в соответствии с ГОСТ 22989-78 массовая доля кокса должна находиться в пределах 8–14%. Исследования содержания «кокса» (остаток, образовавшийся после выпаривания и термической деструкции связующего при 850 °С в течение 10 мин.) в используемых смолах показали (таблица 3), что их значения отличаются от вышеуказанных, поэтому для дальнейших исследований были приготовлены смеси смол, коксуюемость которых находилась в требуемых пределах. Так, в качестве связующих были использованы смеси следующего состава:

- КОП 50% и КУС 50% для АГУ-Ш-1;
- ЛХС 70% и КУС 30% для АГУ-Ш-2.

Таблица 3. Коксуюемость смол и их смеси

Смола	Массовая доля кокса, %
Каменноугольная (КУС)	0,77
Древесная (ЛХС)	15,28
Тяжелая смола пиролиза (КОП)	22,46
Смесь КОП 50% и КУС 50%	11,32
Смесь ЛХС 70% и КУС 30%	10,74

Исходя из проведенных экспериментов, было определено оптимальное соотношение в весовых параметрах (таблица 4). Использование гидроксида калия в качестве пластификатора позволяет получать угольно-смоляную пасту с более однородной текстурой и повышает её текучесть через фильеру экструдера. Присутствие щелочи также положительно влияет на процесс активации и позволяет сократить время активации до развития заданной суммарной пористости в 2 - 3 раза [15, 16].

Таблица 4. Соотношения исходных реагентов в угольно-смоляной пасте, %

Сырье	Связующее	Пластификатор	Вода	Связующее/сырье
53	18	8	21	25/75

Результаты испытания полученных карбонизованных гранул в сравнении с коммерческим углем марки АГ-3 приведены в таблице 5.

Таблица 5. Физико-химических характеристики гранул

Показатель	АГУ-Ш-1	АГУ-Ш-2	АГ-3
Адсорбционная активность по йоду, %	37,5	41,7	40
Массовая доля золы, %	12,9	12,3	13-14
Прочность	86,5	88,6	86,9
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,39	0,44	0,45

Из анализа таблицы 5 видно, что зольность полученных образцов ниже чем для АГ-3, а суммарный объем пор по воде АГУ-Ш-2 и прочность полученных гранул сопоставима с АГ-3. Адсорбционная активность по йоду полученных образцов на 6-7 раза выше, чем у исходного кокса.

В результате проведенных работ получены АГУ-Ш. Определены оптимальные составы связующих материалов. Определены физико-химические характеристики. Установлено, что сорбционные и механические характеристики исследованных адсорбентов сопоставимы, а по некоторым показателям превосходят коммерческий активированный уголь марки АГ-3.

Список использованной литературы

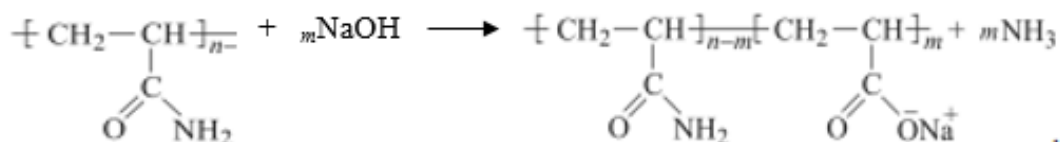
1. Tuba Unugul, Filiz Ugur Nigiz. Preparation and Characterization an Active Carbon Adsorbent from Waste Mandarin Peel and Determination of Adsorption Behavior on Removal of Synthetic Dye Solutions // *Water Air Soil Pollut.* 2020. Т.231. В.11, № 538. С.1-14. DOI:10.1007/s11270-020-04903-5
2. Dimit_R Ch. Vladov, Lilia P. Raicheva, Radostin N. Nikolov, Temenuzhka Hr. Radoykova, Sanchi K. Nenkova. Preparation of efficient carbonaceous material (active carbon) from hydrolysed lignin through direct activation with phosphoric acid // *Cellulose chemistry and technology.* 2019. Т.53(7-8). С.731-738.
3. Manina T.S., Fedorova N.I., Ismagilov Z.R. Carbon Sorbents Based on Oxidized Kuznetsk Basin Coal // *Coke and Chemistry.* 2016. Т.59, №7. С. 260-263. DOI:10.3103/S1068364X1607005X
4. Zvekova A.A., Zykova I.Yu., Dudnikova Yu.N., Mihaylova E.S., Tsvetkova V.E., Ismagilova Z.R. Sorption of Organic Compounds by Carbon Sorbents from Kuzbass Coals // *Coke and Chemistry.* 2019. Т. 62, №6. С. 240-244.
5. Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Чучалина А.Д., Кобелева А.Р., Максимов А.С. Получение гранулированного активного угля из отходов растительного сырья // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61, Вып. 3. С.51-57.
6. Xiao Qiang Li, Li Juan Lan. Surface morphology and the adsorptive behavior of coconut active carbon // *Advanced Materials Research Vols.* 2013. Т.690-693. С.1029-1032. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.690-693.1029
7. Jian Cheng Wang, Feng Long Ju, Lina Han, Hao Chen Qin, Yong Feng Hu, Li Ping Chang, Wei Ren Bao. Effect of Activated Carbon Supports on Removing H₂S from Coal-Based Gases using Mn-Based Sorbents // *Energy & Fuel.* 2015. Т.29, В. 2. С. 488-495. DOI:10.1021/ef501790e
8. Sabornie Ch., Tomonori S. Lignin-Derived Advanced Carbon Materials // *ChemSusChem.* 2015. №8. С.3941-3958. DOI:10.1002/cssc.201500692
9. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.1. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2002. С. 521-533.
10. Чучалина А.Д. Получение гранулированных активных углей с использованием в качестве связующих остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии: дис. к.т.н.: 05.17.07. Пермь, 2018. 169 с.
11. Ахметжанов Б.А., Уметалиев Н.Б., Жданкин А.А. Опыт и этапы диверсификации угольного производства АО «Шубарколь Комир» // *Горный журнал Казахстана.* 2011. №1. С.38-40.
12. Материалы по удельным выбросам веществ в атмосферу коксохимических производств востока и Центра СССР. М.: Минчермет СССР, 1987.
13. Методические указания по определению неорганизованных выбросов. Свердловск, 1987.
14. Umirbekova Zh.T., Atchabarova A.A., Kishibayev K.K., Tokpayev R.R., Nechipurenko S.V., Efremov S.A., Yergeshev A.R., Gosteva A.N. The obtaining and investigation of physical and chemical properties of carbon materials based on power-generating raw materials RK // *NEWS of the Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology.* 2018. № 4(430). С. 30-35.
15. Патент РФ № 2010144160/05, 29.10.2010. Мухин В.М., Киреев С.Г., Курилкин А.А. Способ получения активного угля // Патент России № 2449948. 2012. Бюлл. 13.
16. Курилкин А.А., Мухин В.М. Получение активных углей по технологии ускоренного формирования пористой структуры и исследование их адсорбционных свойств // *Успехи в химии и химической технологии.* 2014. Т. 28, № 5 (154). С. 33-36.

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИАКРИЛАМИДА С СЕРОЙ В ПОТОКЕ

Холмунинов А.А., Халилов Ш.Э.

Узбекистан, Ташкент, Национальный университет Узбекистана, e-mail: a.kholmuminov@mail.ru

Сравнительно высокая молекулярная масса ($M > 10^6$), линейность, гибкость, водорастворимость полиакриламида (ПАА) и его ионных производных (анионные и катионные) дает широкую возможность их применения в качестве цепных соединений эффективно взаимодействующих с различными элементами, частицами в виде связующих, флокулянтов, стабилизаторов, структурообразователей, загустителей, диспергаторов, носителей и т.п. [1]. Ионные производные могут быть получены путем гидролиза полиакриламида (ГПАА), например, подбором условий воздействия щелочи NaOH получают анионные производные с различной степенью гидролиза (СГ). В этом большой интерес представляет частично гидролизованная молекула ПАА (СГ < 20%), у которых аминные группы (NH_2) в отдельных элементарных звеньях превращаются карбоксилатные (ONa) группы и выделяются аммиачные соединения (NH_3) в виде побочного продукта [2]:



Карбоксилатная группа характеризуется ионогенной природой, образование которой сопровождается повышением молекулярной массы полимерного образца и появлением полиэлектролитного эффекта в растворах, которые могут быть регулированы в зависимости от СГ. Весьма длинные ионогенные молекулы частично гидролизованного полиакриламида не теряют молекулярную гибкость, характерной для исходного ПАА и эффективно флокулируют взвешенных дисперсных микро- или наноразмерных частиц в растворах. При этом частицы могут быть фиксированы одновременно ван-дер-ваальсовыми, водородными и ионными силами, что повышает прочность и время удерживания частиц макромолекулами, т.е. наблюдается пролонгационные эффекты, зависящие от СГ [3]. Последняя очень важна для снижения процессов рассыпания и сублимации частиц, особенно, когда раствор нанесен на поверхность и превращен в композит с частицами. В этом актуально использование флокулирующей способности макромолекул для повышения время пролонгации частиц, например, биоактивных микрочастиц серы, представляющих интерес в качестве инсектицидов против насекомых, вредителей растений и санитарно-гигиенических препаратов в складских помещениях. Важной задачей является нанесение раствора в виде аэрозоля. Настоящая работа выполнена в этом аспекте, в которой методами гидродинамики, реологии и поляризационной оптики исследовали молекулярные массовые характеристики частично гидролизованного полиакриламида и переход “раствор - аэрозоль” в свободной струе, а также возможность образцов ПАА и ГПАА в качестве флокулянта-фиксатора микрочастиц серы с регулируемым пролонгационным свойством.

Объекты и методы

В качестве объектов исследований выбрали неионогенного ПАА, произведенного в АО “Навоизот” (Узбекистан) и его частично гидролизованного образца ГПАА с СГ = 18 %, а также микрочастиц серы со средним размером 5 мкм, полученных путем механического измельчения очищенного мелкодисперсного продукта, выделенного при переработке природного газа в Мубарекском заводе (Узбекистан). Исследование проводили для водных растворов ПАА и ГПАА, их смесей с микрочастицами серы. Молекулярные массы (M) полимеров определяли гидродинамическим методом вискозиметрии Уббелоде (ВУ),

структурные и фазовые превращения смесей исследовали в затопленной и свободной струи с помощью реологического метода вискозиметрии Кувшинского (ВК) и реооптиметрии [4 - 6].

Результаты и их обсуждение

Гидролиз проводили для 50 мл водного раствора ПАА с концентрацией $C = 1$ г/дл под действием 2,5 мл щелочного раствора 5 М NaOH при 50 °С в течение 1 часа. В результате получали частично гидролизованного полиакриламида (ГПАА) со степенью гидролиза 18 %, которой определяли методом потенциометрического титрования согласно [4].

Для определения молекулярной массы ПАА и ГПАА проводили измерения вязкостных параметров при разбавлении методом вискозиметрии Уббелюде при 25 °С [5]. На основе полученных данных построили зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{вд}}/C$) от концентрации (C) по закону Хаггинса $\eta_{\text{вд}}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C$ (где k - коэффициент), представленной на рис.1. В целях подавления полиэлектролитного эффекта в раствор ГПАА был добавлен NaCl (2%).

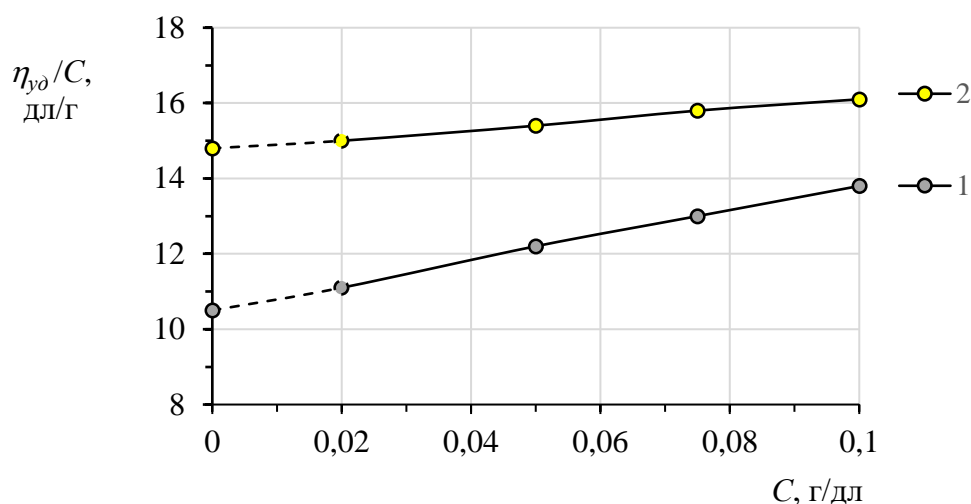


Рисунок 1. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{вд}}/C$) от концентрации (C) для растворов ПАА в воде (1) и ГПАА в 0,2 % NaCl + воде (2) при 25 °С

Путем экстраполяции $C \rightarrow 0$ находили значение характеристической вязкости $\eta_{\text{вд}}/C = [\eta]$, которое оказалась равное $[\eta] = 10,5$ дл/г для ПАА и $[\eta]^* = 14,8$ дл/г для ГПАА. Согласно [5], по уравнению Марка-Куна-Хаувинка рассчитали значение молекулярной массы (M) образцов: $M = ([\eta]/6,31 \times 10^{-5})^{1/0,8} = 3361000$ для ПАА и $M^* = ([\eta]^*/6,15 \times 10^{-5})^{1/0,82} = 3675000$ для ГПАА. Сравнительная оценка показывает, что в результате частичного щелочного гидролиза заметно увеличивается молекулярная масса исходного образца $M^*/M = 1,1$ раза, которое свидетельствует о замещении ионов Na на некоторые элементарные звенья молекул ГПАА.

Образец мелкодисперсной серы очищали и измельчали дополнительно в шаровой мельнице, расфракционировали через системы сито и отобрали микрочастицы со средним размером около 5 мкм. Следует отметить, что частицы серы размером менее 20 мкм применяют в сельском хозяйстве для борьбы против вредителей и в медицине как противовоспалительные и дезинфицирующие средства. В этом аспекте имеется проблема, связанная об удержании частиц серы после нанесения их на поверхность, поскольку, они легко рассыпаются и сублимируются из-за весьма низкой адгезии. В принципе, возможно повышение адгезии посредством полиакриламидных флокулянтов, прилипающих на взвешенные частицы в растворах, удерживающих их когда раствор нанесен на поверхность в виде тонкого слоя или покрытия с флокуллированными частицами аэрозоля. В таких случаях обеспечивается продление срока действия (продлонгация) частиц серы экранируя их рассыпания и сублимации.

В этом важно изучение реологического поведения полиакриламидных растворов в присутствии микрочастиц серы в потоке, а именно, структурных изменений макромолекул и фазовых превращений смесей в режимах затопленной и свободной струи [7, 8]. Такие исследования проводили на коротко-капиллярном вискозиметре Кувшинского в широком диапазоне напряжения сдвига, т.е. внешнего воздействия давления (ΔP) воздуха (рис.2). В зоне короткого капилляра ВК формируется продольное поле и реализуется неньютоновское течение раствора (или смеси), характеризующее эффективной вязкостью $\eta_{эфф} = k\Delta Pt$. Здесь $k = 10,02$ – постоянная короткого капилляра, t – время истечения раствора (смеси) объемом V . Интенсивность течения оценивается по объемному расходу $Q = V/t$. В режиме затопленной струи происходит ориентационное - деформационное упорядочение макромолекул в реализуемом продольном поле (рис.2 а). При этом поведение макромолекул сильно зависит от степени флокуляции частиц. В режиме свободной струи на выходе капилляра, образуемый неустойчивый конус Тейлора раствора (или смеси) достаточно резко превращается в турбулентный поток аэрозоля (или гидрозоля) при подаче высокого давления ($\Delta P^* \gg \Delta P$) в ВК (рис.2 б).

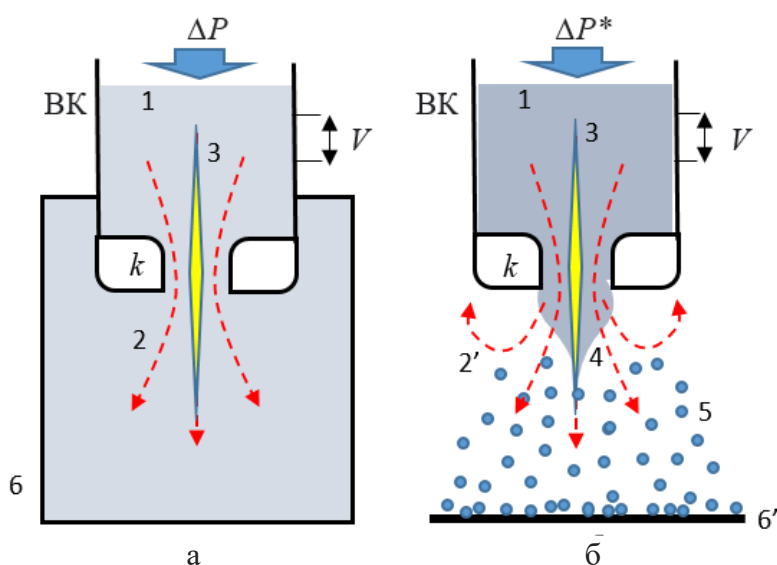


Рисунок 2. Схематическое изображение реализации затопленной струи (а) и свободной струи (б):

1 – раствор (или смесь); 2 – линии тока ламинарного течения; 2' – линии тока турбулентного течения; 3 – анизотропная фаза ориентированных макромолекул в продольном течении; 4 – конус Тейлора; 5 – частицы аэрозоля; 6 – резервуар для раствора; б' – платформа для приема флокулированных частиц

Реологические опыты проводили для разбавленных водных растворов ПАА и ГПАА, удовлетворяющих условий не перекрытия макромолекул по критерию $[\eta]C < 1$. Растворам добавляли микрочастицы серы по массе, равное массу полимера, т.е. ПАА:S:вода = 1:1:100 и ГПАА:S:вода = 1:1:100. Поскольку, сера не растворяется в воде, то её микрочастицы ведут себя как взвешенные частицы в растворах. Такие системы могут быть рассмотрены как смесь полимеров с микрочастицами или суспензии. В целом для данных систем важным является выявление различия протекания флокуляции микрочастиц последствием термодинамических и реологических факторов.

Термодинамические факторы в принципе исходит из структурно-функциональных способностей макромолекул для флокуляции микрочастиц и реализуется длительное время без воздействия внешних сил. Для оценки протекания такой флокуляции приготовленных смесей удерживали более чем сутки без всяких внешних воздействий. Результаты показали просветления смесей из-за осаждения флокулированных частиц. Сравнительные ИК

спектроскопические данные показали смещение полосы поглощения в случае смеси в области волновых чисел 1600 см^{-1} , 1250 см^{-1} и 1100 см^{-1} . Это свидетельствовало о протекании флокуляции в результате интенсивного взаимодействия макромолекул с микрочастицами.

Реологические факторы, главным образом, основаны на реализации перехода макромолекул в развернутое и ориентированное состояние в продольном поле, генерированном в режиме затопленной струи и тем самым достижения в градиентном потоке к высоким степеням взаимодействий развернутых функционально-активных макромолекул с микрочастицами. Также осуществления превращения «раствор (или смесь) – аэрозоль» в свободной струе и нанесения флокулированных микрочастиц серы на поверхность с регулируемой пролонгаций.

Результаты, полученные в режиме течения затопленной струи представлены на рис.3 в виде зависимости эффективной вязкости ($\eta_{эфф}$) объемного расхода (Q) растворов полиакриламидных образцов и их смесей с микрочастицами серы. В данном диапазоне Q реализуется ламинарное течения образцов растворов и смесей, имеет место ньютоновское течение, характерное для ориентационного – деформационного упорядочения макромолекул в области $Q \leq 5\text{ см}^3/\text{с}$.

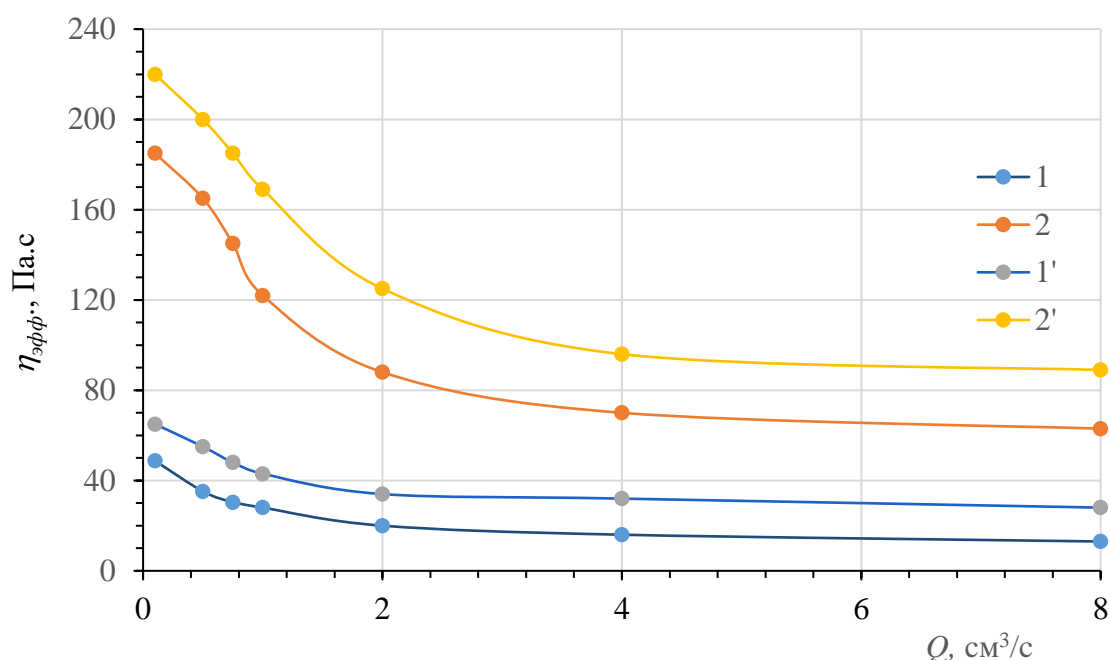


Рисунок 3. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{эфф}$) от объемного расхода (Q) при затопленной струе растворов ПАА (1) и ГПАА (2), смесей ПАА:S (1') и ПАА:S (2')

При этом поляризационно-оптическое наблюдение показало проявление оптической анизотропии в широком диапазоне Q , и в области $Q > 5\text{ см}^3/\text{с}$, когда течение становится ньютоновским (установленным) фактор ориентации макромолекул (β) достигается $\beta = \Delta n / \Delta n_0 = 0,6 - 0,8$. Здесь Δn – текущее и Δn_0 – предельное значение двулучепреломления в анизотропной области продольного поля. Такое значение β свидетельствует, о достижении высокой степени ориентации макромолекул в затопленной струе.

В прочих равных условиях заменой резервуара на платформу у ВК осуществляется переход режима затопленной струи в режим свободной струи (см. рис.2). Поскольку, в обоих режимах вязкостные и анизотропные показатели измеряется у входной зоне внутренней части короткого капилляра ВК, то получаемые результаты будут весьма близкими. Различие наблюдается наружи капилляра, когда воздействия продольного поля исключено. В случае затопленной струи анизотропная фаза, находящейся в растворе, сохраняется на некоторое

время из-за длительности релаксационного периода сворачивания ориентированных макромолекул. В случае свободной струи наружи капилляра образуется конус Тейлора раствора, устойчивость которого на воздухе во многом зависит от поверхностного натяжения (α) раствора. Анизотропная фаза в конусе сохраняется как в затопленной струе при тех же диапазоне ΔP и Q , обеспечивающие ламинарного течения. При больших $\Delta P^* > \Delta P$ и $Q^* > Q$ сила поверхностного натяжения становится недостаточной для удержания конуса Тейлора, т.е. конус разрушается и реализуется турбулентное течение, приводящее превращению «раствор (или смесь) – аэрозоль». Результаты таких исследований, проведенных в режиме свободной струи для полиакриламидных растворов и смесей с серой представлены на рис.4 в виде зависимости эффективной вязкости ($\eta_{эфф}$) от объемного расхода (Q). Из графиков видно, что кривые смешаны в область больших значений эффективной вязкости вследствие различия по молекулярной массе образцов и по содержанию микрочастиц серы, а также повышением Q .

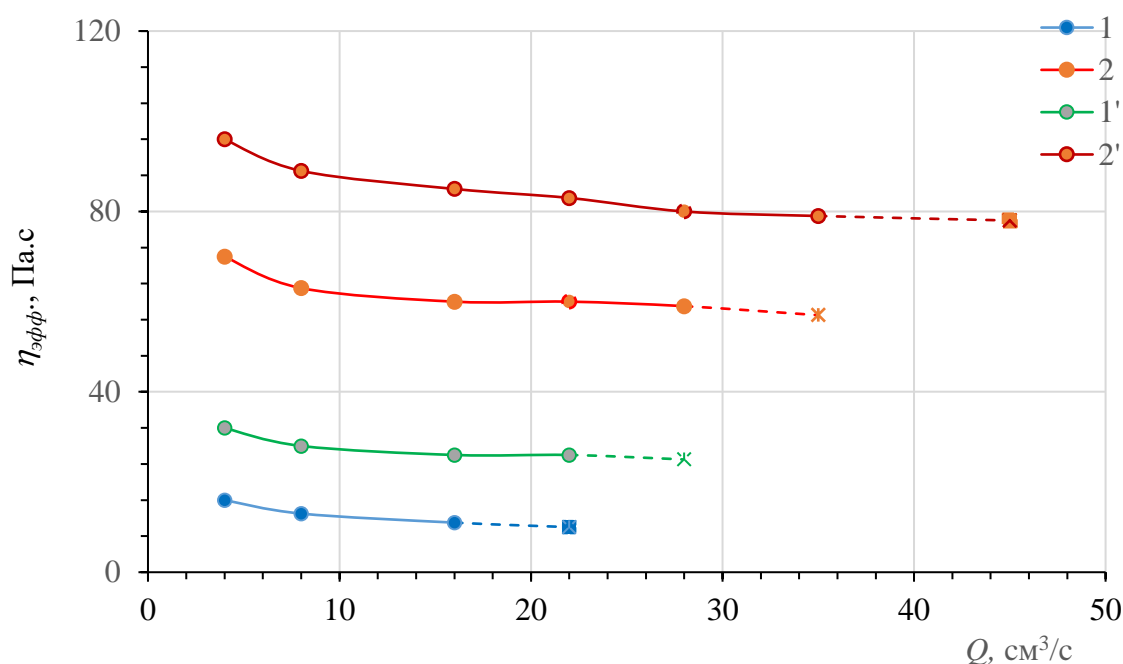


Рисунок 4. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{эфф}$) от объемного расхода (Q) при свободной струе растворов ПАА (1) и ГПАА (2), смесей ПАА:S (1') и ПАА:S (2')

У графиках зависимостей имеются характерные точки Q^* , после которых линии кривых представлены пунктирными линиями. Причем, такие значения $Q^* \geq 16$ см³/с для ПАА, $Q^* \geq 28$ см³/с для ГПАА, в случае содержания серы $Q^* \geq 22$ см³/с для ПАА:S и $Q^* \geq 36$ см³/с для ГПАА:S. Точки Q после пунктирной линии характеризуют предельное значение объемного расхода, за которыми конус Тейлора в выходной зоне практически не формируется. Превращение “раствор (или смесь) – аэрозоль” имеет начало у выхода капилляра и продолжается до платформы, на поверхности которой скопятся частицы аэрозоля в виде покрытия.

Сравнительный анализ показало, что после нанесения водных суспензий микрочастиц без участия полиакриламидных образцов на поверхность платформы, период пролонгации, т.е. время рассыпания и сублимации длилось 5 – 7 дней. Когда нанесен флокулированных микрочастиц серы полиакриламидными образцами период пролонгации увеличен более, чем двух месяц. Это показало высокой эффективности полиакриламидных образцов в качестве флокулянта-фиксатора микрочастиц серы на поверхности.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что поведение полиакриламидных растворов и смесей с сырой в режимах течения затопленной струи и свободной струи во многом зависит от величины молекулярной массы, степени гидролиза, присутствия в растворах микрочастиц серы и их флокулирования с выбранными полимерами при наличии и отсутствии продольного поля. Выявлено, что полиакриламидные молекулы переходят высокой степени ориентационного состояния и эффективно вступают в контакт микрочастицами серы. Использование образцов ПАА и ГПАА повышает период пролонгации рассыпания и сублимации микрочастиц серы на поверхности, что может быть регулировано подбором молекулярно-структурных характеристик полимеров и режима нанесения флокулированных частиц на поверхность в виде аэрозоля.

Список использованной литературы

1. Куренков В.Ф. Применение полиакриламидных флокулянтов для водоочистки /В.Ф. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. №11. С.31- 40.
2. Байбурдов Т.А., Шиповская А.Б. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриаламида. Учебное пособие // Саратов, 2014. С. 67.
3. Нифонтова Г.О., Кречетов С.П., Долотова О.В. и др. Таблетки пророксана пролонгированного действия: разработка состава и изучение высвобождения // Фармация. 2016. Т. 63, № 8. С.28-32.
4. Манжай В.Н., Сарычева Г.А., Березина Е.М. Совместное использование вискозиметрического и турбореометрического методов для определения молекулярной массы полиакриламида // Высокомолек. соед. 2003. Т 45 (Б), №2. С. 363 – 368.
5. Давлюд Д.Н. и др. Реологические свойства и концентрационные переходы в водно-солевых растворах полиакриламида и анионных (со)полимеров акриламида // Докл. НАН Беларуси. 2017. Т. 61, № 4. С. 69–76.
6. Kholmurtmrov A.A., Kholmatova YILN., Voronina T.V. Optical Polarization of the Transformation of the Silk Gland Secretion into the Fibroin Fiber of Natural Silk // Biophysics. Moscow, 2001. № 1 (46). P. 87-91.
7. Пильгунов В.Н., Ефремова К.Д. Истечение вязкой жидкости через круглые отверстия при малых числах Рейнольдса // Аэрокосмический научный журнал. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Электрон. журн. 2015. № 01. С. 31–57. DOI: 10.7463/aersp.0115.0775178
8. Горбушина А.Р., Заметаева В.Б., Липатова И.И. Стационарное вторичное течение в плоской турбулентной свободной струе // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 2019. №2. С. 99–111.

**Сборник научных трудов
Международной научно-практической конференции**

**«Тенденции, перспективы и инновационные подходы развития
химической науки, производства и образования в условиях глобализации»,**

посвященной
80-летию со дня рождения выдающегося казахстанского
ученого-интернационалиста – академика НАН РК
ЕРГОЖИНА ЕДИЛА ЕРГОЖАЕВИЧА

Подписано к печати 02.11.2021 г.

Тираж 500 шт.
Отпечатано в «ИП Бекетаева»